Über Schwefelverbindungen aus der Reihe des Anthrachinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Grete Schürmann
aus Mettmann

MARBURG i. H.
Universitäts-Buchdruckerei von Joh. Aug. Koch (Inhaber Dr. C. Hitzeroth)
1914

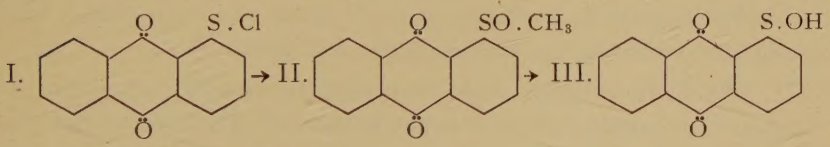
Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 24. Februar 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Meinen lieben Eltern!

Allgemeiner Teil.

Vor einiger Zeit ist es K. Fries [1]) gelungen in der Reihe des Anthrachinons eine Verbindung zu erhalten, die als erster Vertreter einer neuen Klasse von Schwefelverbindungen anzusehen ist. Es kommt ihr die Formel III zu. Sie nimmt eine Mittelstellung ein zwischen dem Merkaptan und der Sulfinsäure des Anthrachinons, und sie wird aus leicht einzusehenden Gründen als Anthrachinonsulfensäure bezeichnet. Man kann sie als die zu den Anthrachinonschwefelhalogeniden (I) zugehörige Säure ansehen und, entsprechend dieser Auffassung, läßt sie sich aus diesen Halogeniden mittelbar über ihren Methyl- oder Äthylester (II) durch Verseifung gewinnen.



Schwefelhalogenide sind zuerst in der Benzolreihe von Zincke [2]) dargestellt worden.

Die diesen Benzol-schwefelhalogeniden entsprechenden Sulfensäuren haben sich aber in keinem Fall fassen lassen. Doch hat Zincke die charakteristischen Farberscheinungen, die häufig bei der Einwirkung von Alkalien auf die Schwefelhalogenide auftreten,

1) Fries, Ber. 45, 2965 (1912).
2) Zincke, Ber. 44, 769 (1911); Ann. 391, 55.

ihrer vorübergehenden Existenz zugeschrieben, und in den meisten Fällen konnte er die Anhydride dieser Säuren gewinnen, die er als Schwefeloxyde bezeichnet.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Fries habe ich die von ihm begonnene Untersuchung über α-Schwefelhalogenide und α-Sulfensäuren des Anthrachinons fortgesetzt und vervollständigt. Dann habe ich, ausgehend von im Kern substituierten Derivaten des α-Anthrachinon-merkaptans, nach weiteren Vertretern der Schwefelhalogenide und vor allem der Sulfensäuren gefahndet.

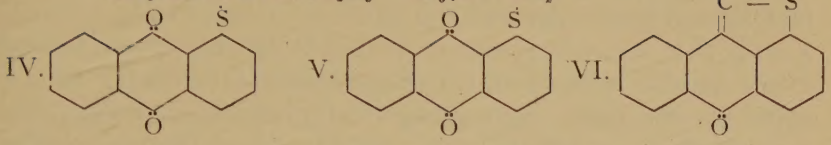
Wenn der Erfolg hierbei den Erwartungen nicht ganz entsprach, so hat die Untersuchung doch eine Reihe von Ergebnissen gezeitigt, die des Interesses nicht entbehren dürften.

Schon Fries hat auf die geringere Reaktionsfähigkeit der α-Anthrachinon-schwefelhalogenide gegenüber den β-Derivaten und den von Zincke in der Benzolreihe erhaltenen Schwefelhalogeniden aufmerksam gemacht. Während für diese die leichte Umsetzung mit Aceton charakteristisch ist, wobei das Halogen durch den Rest des Acetons ersetzt wird, treten die α-Anthrachinon-schwefelhalogenide mit dem Keton nur sehr langsam in Reaktion. Ich habe auch vergeblich versucht, das Acetophenon und das Phenyl-benzylketon mit den α-Anthrachinon-schwefelhalogeniden in Reaktion zu bringen, und auch gegen Acetessigester verhalten sie sich ziemlich indifferent.

Anders ist es aber, wenn man statt des freien Acetessigesters dessen Natriumsalz mit dem Schwefelbromid oder -chlorid zur Umsetzung bringt. Es findet jetzt augenblicklich Einwirkung statt, und man erhält den Carbonsäureester des α-Anthrachinonyl-acetonyl-sulfids (IV).

Aus diesem Acetessigesterderivat hoffte ich durch Ketonspaltung mittels Mineralsäuren das α-Anthrachinonyl-acetonyl-sulfid (V) zu erhalten. Es entsteht auch ohne Zweifel, aber unter dem Einfluß von Mineralsäuren tritt durch Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls eine Kondensation ein, die zur Bildung der Verbindung (VI) führt, die einen Thiophenring enthält.

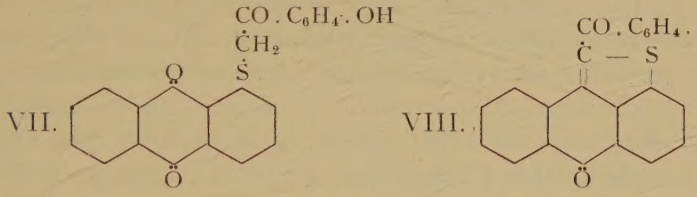
IV. $CH_3.CO.CH.COOC_2H_5$ V. $CH_3.CO.CH_2$ VI. $CO.CH_3$



Eine gleichartige Kondensation hat Gattermann[1]) bei der *α*-Anthrachinonyl-thioglykolsäure beobachtet; sie erfolgt hier aber viel schwerer.

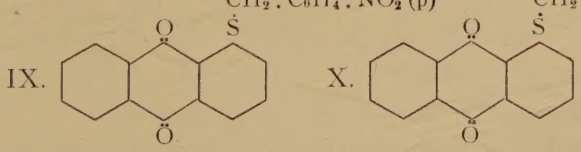
Ich erwähne anschließend hieran, daß die aus Alkalisalzen des *α*-Anthrachinonyl-merkaptans und *p*-Oxy-*w*-chloracetophenon entstehende Verbindung der Formel VII dieselbe Kondensation so leicht erleidet, daß es mir nicht gelang, sie selbst zu fassen, sondern nur die Thiophenverbindung VIII.

VII. $CO.C_6H_4.OH$ CH_2 VIII. $CO.C_6H_4.OH$



Dagegen lassen sich die aus *α*-Anthrachinon-merkaptansalzen und ortho- oder para-Nitrobenzylchlorid erhältlichen Nitroderivate des Benzyl-*α*-Anthrachinonyl-sulfids (IX und X) in der gleichen Weise nicht zur Kondensation bringen, obwohl die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch die Ortho- oder Parastellung der Nitrogruppe beweglich sind.

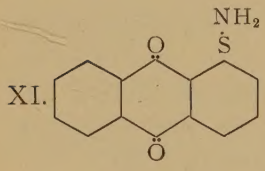
IX. $CH_2.C_6H_4.NO_2$ (p) X. $CH_2.C_6H_4.NO_2$(o)

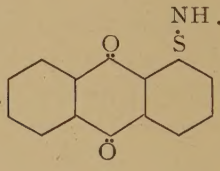


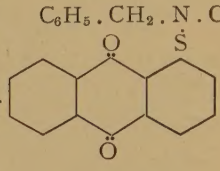
Gegen Ammoniak und gegen Amine verhalten sich die *α*-Anthrachinon-schwefelhalogenide genau so, wie es Zincke bei den

1) Gattermann, Ann. 393. 190 (1912).

Schwefelhalogeniden in der Benzolreihe beobachtet hat. Mit Ammoniak entsteht das α-Anthrachinonyl-schwefelamid (XI) und mit primären Aminen Alkyl- bezw. Arylderivate dieses Amids. Anilin z. B. liefert das Phenylderivat (XII), Benzylanilin die Phenylbenzylverbindung (XIII), alles Verbindungen, die beim Kochen mit Alkalien und etwas Natriumsulfid in α-Anthrachinon-merkaptan und Ammoniak, bezw. ein Amin gespalten werden.

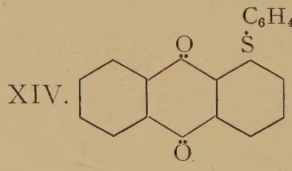


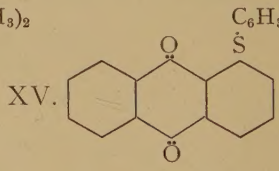




Tertiäre aromatische Amine treten ebenfalls leicht mit dem α-Anthrachinonyl-schwefelhalogenid in Reaktion. Der Schwefel tritt jetzt aber an den Benzolkern; es entstehen Abkömmlinge des Phenyl-α-anthrachinonyl-sulfids, die gegen Säuren und Alkalien ganz beständig sind. So liefert *p*-Dimethylanilin das [*p*-Dimethylamido-phenyl]-α-anthrachinonyl-sulfid (XIV).

Auch mit Phenolen entstehen solche Sulfide, mit β-Naphtol z. B. das α-Anthrachinonyl-α-[β-oxynaphtyl]-sulfid[1]). Unter den Phenolen der Benzolreihe tritt das Resorcin besonders leicht in Reaktion, es entsteht das 1-[2,4-dioxydphenyl]-α-anthrachinonyl-sulfid (XV).



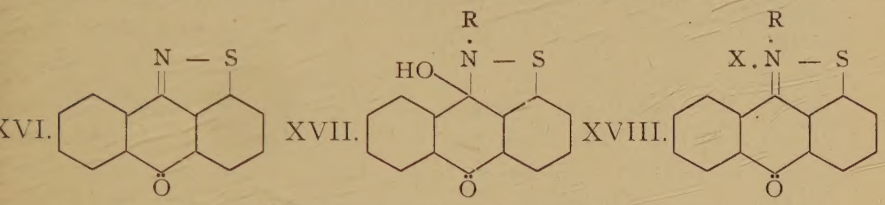


Das Anthrachinonyl-schwefel-amid (XI) ist dadurch ausgezeichnet, daß es unter dem Einfluß von Mineralsäuren leicht unter Wasserabspaltung in das Thiazol von der Formel XVI übergeht,

1) Fries, B. 45, 2969 (1912).

einer Verbindung, die Gattermann [1]) bereits aus dem Anthrachinon-1-rhodanid durch Einwirkung von konzentriertem Ammoniak unter Druck erhalten hat.

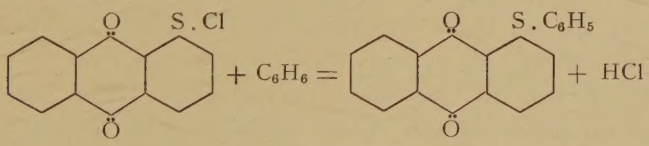
Auch bei den Abkömmlingen der primären Amine wäre eine solche Thiazolbildung noch möglich. Sie würde den Alkohol (XVII) ergeben, der ohne Zweifel den Charakter einer Pseudobase haben wird und mit Säuren Ammoniumsalze der Formel XVIII bildet. Dahingehende Versuche waren bisher aber ohne Erfolg.



(R = Alkyl oder Aryl, X = Säurerest)

Das Verhalten der Arylschwefelhalogenide gegen Ammoniak, Amine und Phenole vergleicht Zincke [2]) mit dem der Diazoniumhalogenide.

Noch näher liegt der Vergleich mit Säurechloriden wie Thionylchlorid oder Phosgen, die mit den Basen und Phenolen in genau derselben Weise reagieren. Wie diese mit Benzolkohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Alumiumchlorid in Umsetzung treten, so auch, wie ich fand, die Schwefelhalogenide. α-Anthrachinonyl-schwefelchlorid z. B. gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid den Phenyläther des α-Anthrachinonmerkaptans, der auf diesem Wege wohl am leichtesten zugängig ist [3]).



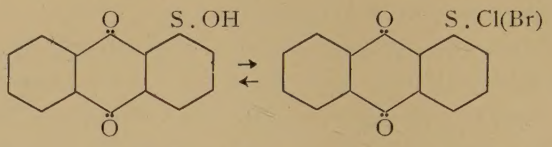
Von den Umwandlungen, die die α-Anthrachinonyl-schwefelhalogenide sonst noch erleiden, ist wohl die interessanteste die zur

1) Gattermann, Ann. 393, 192 (1912).

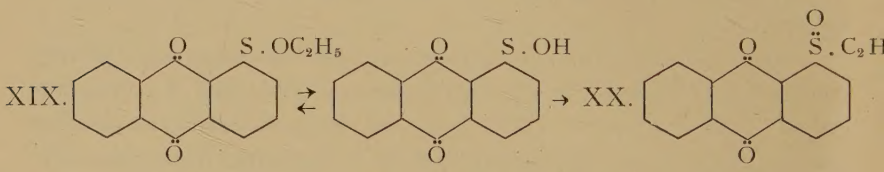
2) Zincke, Ann. 391, 56 (1912).

3) Gattermann hat ihn aus 1-Nitroanthrachinon und Phenylmerkaptan gewonnen. Ann. 393, 183.

α-Anthrachinon-sulfensäure, als deren Halogenide sie zu betrachten sind, wie ich schon eingangs erwähnte:



Die Angaben von Fries [1]) über diese Säure kann ich durch die Ergebnisse einiger Versuche bestätigen und ergänzen: so das eigenartige Verhalten gegen Alkylsulfate. Fries hatte beobachtet, daß die freie Sulfensäure mit Dimethylsulfat den normalen Ester liefert, ihre Alkalisalze dagegen das Sulfoxyd des Methyl-anthrachinonyl-sulfids. Ich fand, daß mit Diäthylsulfat die Umsetzung genau so verläuft: die freie Säure bildet damit den Äthylester (XIX), ihre Alkalisalze das Äthyl-anthrachinonyl-sulfoxyd (XX), das mit Bromwasserstoff-Eisessig zum Äthyl-anthrachinonyl-sulfid reduziert wird.



Auf der Suche nach neuen Vertretern der Schwefelhalogenide und der Sulfensäuren in der Reihe des Anthrachinons, galt es zunächst, geeignete Merkaptane oder Disulfide zu gewinnen.

Durch die Arbeiten von Gattermann [2]) ist eine ganze Anzahl von Disulfiden aus der Reihe des Anthrachinons bekannt geworden. Zu ihrer Darstellung ging er von Amidoverbindungen aus, die er über das Diazoderivat in Rhodanide umwandelte. Diese geben beim Kochen mit alkoholischem Alkali zunächst Salze des Merkaptans, die aber so leicht zu Disulfiden oxydiert werden, daß es Gattermann nicht gelungen ist, die freien Merkaptane zu erhalten.

Diese Methode zur Darstellung der Schwefelverbindungen ist umständlich, zumal die nötigen Amidoverbindungen nicht immer

1) a. a. O.
2) a. a. O.

leicht zugängig sind. Für die Gewinnung des α-Anthrachinonylsulfids selbst hat nun Fries einen einfachen, bequemeren Weg gefunden. Er ging aus von α-Chloranthrachinon, das er in alkoholisch-wässeriger Lösung mit Natriumdisulfid kochte. Dabei wird das α-ständige Halogenatom glatt ausgetauscht, und es entsteht das Disulfid in guter Ausbeute. Ich fand, daß diese Methode sich für die Darstellung einzelner Derivate, so z. B. des 4-Oxy- und des 4-Amido-1-anthrachinonmerkaptans, ebenfalls vorzüglich eignet. Ausgangsmaterialien waren dabei das 1-Amido-4-chloranthrachinon, das technisch durch Chlorierung des 1-Acetamino-anthrachinons dargestellt wird, und weiter das noch nicht bekannte 1-Oxy-4-bromanthrachinon, das ich aus dem 1-Oxyanthrachinon durch Bromierung gewann.

Dabei machte ich die merkwürdige Beobachtung, daß das 1-Oxy-anthrachinon, im Gegensatz zu andern Phenolen, z. B. des α-Naphtols, auffallend schwer durch Brom substituiert wird. In der Kälte wirkt das Brom kaum ein. Bei stundenlangem Kochen einer Eisessiglösung der Oxyverbindung mit Brom erfolgt so langsam Substitution, daß der größte Teil des Oxyanthrachinons unverändert zurückerhalten wird. Ich fand dann, daß durch Zusatz von Natriumacetat die Bromierung glatt von statten geht, man erhält das gewünschte 1-Oxy-4-bromanthrachinon. Aber auch die Einführung eines zweiten Bromatoms gelingt auf diese Weise leicht. Es entsteht so das 2,4-Dibrom-1-oxyanthrachinon, das bisher durch Einwirkung von Brom auf Erythroxy-anthrachinonsulfosäure [1]) dargestellt wurde.

Der Mißerfolg bei der Bromierung ohne Zugabe von Natriumacetat legte den Gedanken nahe, daß der entstehende Bromwasserstoff der weiteren Substitution entgegenwirke, daß es sich um einen umkehrbaren Prozeß handele,

$$C_{14}H_8O_3 + Br_2 \rightleftarrows C_{14}H_7BrO_3 + HBr$$

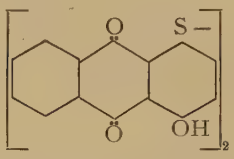
und daß das Gleichgewicht unter gewöhnlichen Umständen nach der rechten Seite verschoben sei. Das scheint nicht der Fall zu sein, denn wenn ich das Brom-oxy-anthrachinon mit Eisessig-

1) C. 1902, 287.

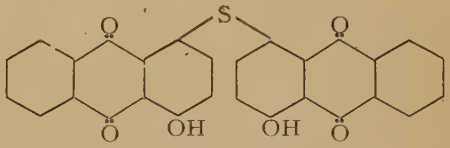
Bromwasserstoff im Rohre erhitzte, trat keine Veränderung ein, jedenfalls wurde die Rückbildung des Oxy-anthrachinons nicht beobachtet.

Das 4-Brom-1-oxy-anthrachinon wird, der Erwartung gemäß, rasch und in guter Ausbeute, in alkoholischer Lösung beim Kochen mit Natriumdisulfid, in das 4,4'-Dioxy-1-anthrachinonyl-disulfid (XXI) übergeführt. Durch eine kleine Änderung der Versuchsanordnung, nämlich durch Zugabe von Alkali zum Reaktionsgemisch, gelingt auch die Darstellung des 4,4'-Dioxy-1-anthrachinonyl-monosulfids (XXII).

XXI.

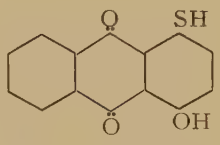


XXII.

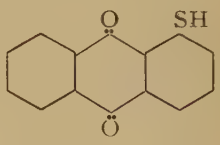


Bei der Reduktion des Disulfids mit Natriumsulfid und Alkali, oder besser mit Traubenzucker und Alkali, bildet sich das 4-Oxy-1-anthrachinonyl-merkaptan (XXIII), das weniger leicht oxydabel ist als das 1-Anthrachinonyl-merkaptan (XXIV) selbst, welches darzustellen, wie schon erwähnt, Gattermann vergeblich versucht hatte. Mit einiger Vorsicht gelang mir übrigens auch die Gewinnung dieses einfachen Merkaptans.

XXIII.

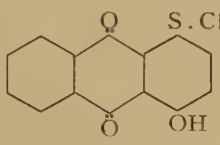


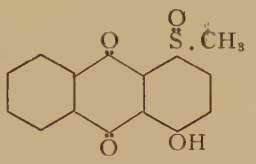
XXIV.

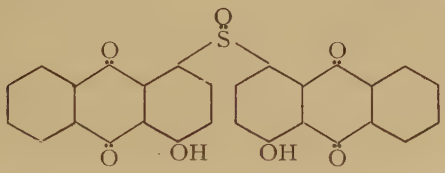


Zur Charakterisierung des 4-Oxy-anthrachinonyl-merkaptans wurde, mittels Methylsulfat, sein Methyl-thioäther (XXV) dargestellt, der dann weiter zum entsprechenden Sulfoxyd (XXVI) oxydiert wurde. In der gewöhnlichen Weise mittels Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig oder Acetonlösung läßt sich diese Oxydation nur schwer durchführen, wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfids. Ich fand aber, daß die Lösungen der Sulfide in konzentrierter Schwefelsäure sich vorzüglich zu solchen Oxydationen

eignen. Die Reaktionen spielen sich augenblicklich ab, und die Ausbeuten sind quantitativ. So läßt sich z. B. auch das in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche, vorher erwähnte 4,4'-Dioxy-anthrachinonyl-sulfid leicht zu seinem Sulfoxyd (XXVII) umwandeln.

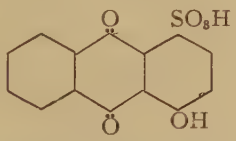
XXV. 

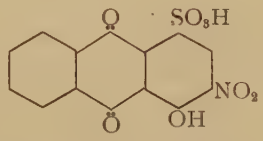
XXVI. 

XXVII. 

Die Sulfoxyde (XXVI und XXVII) werden durch Bromwasserstoff-Eisessig unter Abscheidung von Brom glatt zu den Sulfiden reduziert.

Läßt man auf die schwefelsauren Lösungen des 4-Oxy-anthrachinonyl-disulfids (XXI) Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure einwirken, so entsteht die 4-Oxy-1-anthrachinonyl-sulfosäure (XXVIII). Bei Verwendung von Salpetersäure tritt gleichzeitig Nitrierung ein, und man erhält die 3-Nitro-4-oxy-anthrachinonyl-1-sulfosäure (XXIX).

XXVIII. 

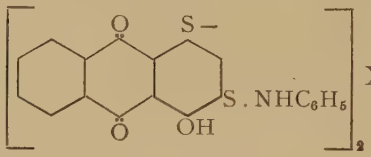
XXIX. 

Da diese Reaktionen unter Verwendung berechneter Mengen des Oxydationsmittels augenblicklich erfolgen, und ganz glatt verlaufen, so dürfte sich diese Methode für die Darstellung mancher Sulfosäuren gut eignen.

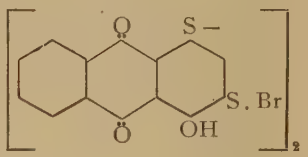
Die bei dem 1-Anthrachinon-disulfid mittels Chlor oder Brom so glatt verlaufende Umsetzung zu Anthrachinonschwefelhalogeniden ließ sich nicht auf die Oxyverbindung über-

tragen. Gegen Brom ist das 4-Oxy-anthrachinon-disulfid merkwürdig widerstandsfähig. Versetzt man das in Chloroform verteilte Disulfid mit der für die Bildung des Oxy-anthrachinonyl-schwefelbromids nötigen Menge Brom, so ist auch nach stundenlangem Kochen das Brom größtenteils unverbraucht, und der kleine Teil, der in Wirkung tritt, scheint dies unter teilweiser Eliminierung des Schwefels zu tun. Darauf deutet einmal der kräftige Geruch nach Schwefelbromid hin, und weiter die Tatsache, daß sich aus der von unverändertem Oxy-anthrachinon-disulfid abfiltrierten Chloroformmutterlauge mittels Anilin in kleiner Menge eine Verbindung erhalten ließ, der nach der Analyse die Formel XXX zukommen dürfte, die mit ihrem Verhalten gegen kochendes Alkali und Natriumsulfid im Einklang steht. Sie geht dabei in eine tiefblau gefärbte Lösung über, wie sie die Alkalisalze des Oxy-anthrachinonyl-merkaptans geben. Die Bildung des Anilids setzt das Vorhandensein einer Verbindung der Formel XXXI in der Chloroformmutterlauge voraus, und diese kann sich nur so bilden, daß Schwefelbromid, das durch Eliminierung des Schwefels aus einem Teil des Disulfids entstanden ist, auf Oxy-anthrachinonyl-disulfid substituierend wirkt.

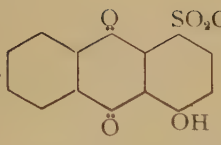
XXX.

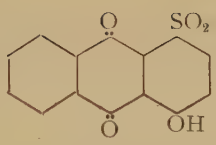


XXXI.



Die Einwirkung von Chlor auf das Oxy-anthrachinon-disulfid verläuft ganz energisch, sehr im Gegensatz zu der des Broms. Es tritt leicht Sprengung der Schwefelkette ein. Unter keinen Bedingungen blieb aber die Reaktion bei der Bildung des Oxy-anthrachinonyl-schwefelchlorids stehen, vielmehr tritt unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit stets Oxydation zum Sulfochlorid ein, und als einziges Reaktionsprodukt erhält man das 4-Oxy-anthrachinon-1-sulfochlorid (XXXII), das durch Umwandlung in sein Anilid (XXXIII) charakterisirt wurde. Merkwürdig ist es, daß auch die Einwirkung des Chlors ohne Kernsubstitution verläuft.

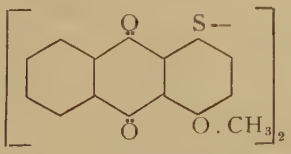
XXXII. 

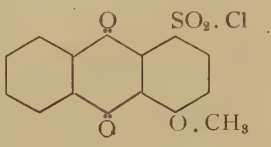
XXXIII. 

Der auffällige Unterschied im Verhalten des 1-Anthrachinonyl-disulfids und seiner Oxyverbindung gegen Chlor und Brom muß auf den Einfluß der freien Oxygruppe zurückgeführt werden. Es war möglich, daß die Methoxy-gruppe diesen Einfluß nicht ausübte, und daß man, von dem 4,4'-Dimethoxy-1-anthrachinonyl-disulfid (XXXIV) ausgehend, die gewünschten Beispiele für Anthrachinonschwefel-halogenide gewinnen konnte.

Das Methoxy-disulfid wurde wiederum aus dem 1-Brom-4-methoxy-anthrachinon durch Umsetzung mit Natriumdisulfid erhalten, und das Brom-methoxy-derivat durch Methylierung des Bromoxy-anthrachinons. In Übereinstimmung mit der Beobachtung von Gräbe[1]) beim 1-Oxy-anthrachinon fand ich, daß die Alkylierung der α-ständigen Hydroxylgruppe nur außerordentlich schwer erfolgt. Sie gelingt nur, wenn man das staubtrockene Natriumsalz des Oxybrom-anthrachinons mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat längere Zeit auf Siedetemperatur erhitzt, und auch dann nur unvollkommen.

Auch fand ich meine Erwartung, daß das Dimethoxy-disulfid (XXXIV) sich durch Chlor oder Brom leicht in ein Schwefelhalogenid überführen lasse, getäuscht. Es ist gegen Brom ähnlich indifferent wie die Oxyverbindung selbst, und bei der Einwirkung von Chlor ließ sich als einzig faßbares Produkt nur das Sulfochlorid (XXXV) erhalten.

XXXIV. 

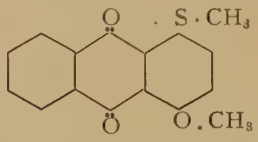
XXXV. 

Zur Charakterisierung des aus dem Disulfid mittels Traubenzucker und Alkali erhältlichen Merkaptans, habe ich auch hier

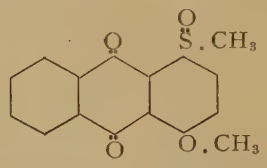
1) Ann. 349, 223 (1906).

den Methyl-thioäther (XXXVI) und dessen Sulfoxyd dargestellt (XXXVII).

XXXVI.



XXXVII.

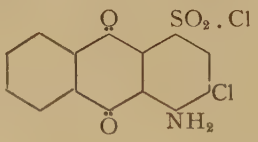


Während es, wie schon bemerkt, auf keine Weise gelingen wollte, von dem 4,4'-Dioxy-1-anthrachinonyl-disulfid oder seiner Methoxyverbindung ausgehend, neue Vertreter der Aryl-schwefelhalogenide zu erhalten, waren die Untersuchungen in der Reihe des 4,4'-Diamido-anthrachinonyl-disulfids erfolgreicher.

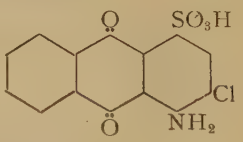
Das 4,4'-Diamido-1-anthrachinonyl-disulfid ist auch schon von Gattermann[1]) dargestellt worden, durch partielle Diazotierung des 1,4-Diamido-anthrachinons und Spaltung des aus dem Diazoniumsalz erhaltenen Rhodanids mit alkoholischem Kali. Viel einfacher gewinnt man es, nach der schon vorher erwähnten Methode, aus dem 4-Amido-1-chlor-anthrachinon mittels Natriumdisulfid.

Gegen Chlor verhält sich dieses Disulfid allerdings genau so wie die entsprechende Oxyverbindung. Es wird, ohne daß sich eine Zwischenstufe isolieren ließ, in das zugehörige Sulfochlorid umgewandelt. Gleichzeitig findet aber auch Kernsubstitution statt, und als Chlorierungsprodukt erhält man das 3-Chlor-4-amido-1-anthrachinon-sulfochlorid (XXXVIII). Seine Sulfochloridnatur wurde einerseits durch die Umwandlung in die entsprechende Sulfosäure (XXXIX), andererseits durch die Überführung in das Sulfoanilid (XXXX) bewiesen.

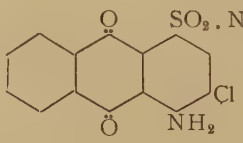
XXXVIII.



XXXIX.



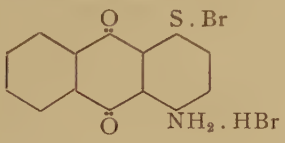
XXXX.



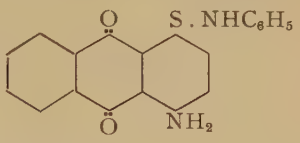
1) a. a. O.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von Brom auf das 4,4'-Diamido-anthrachinonyl-disulfid. Wohl wirkt auch hier ein Teil des Broms substituierend; der entstehende Bromwasserstoff schützt aber durch Salzbildung den unveränderten Teil des Diamido-disulfids vor der Kernsubstitution, und die weitere Einwirkung von Brom erfolgt jetzt am Schwefel. Man erhält das bromwasserstoffsaure Salz des 4-Amido-1-anthrachinonyl-schwefelbromids (XLI). Seinen Charakter als Schwefelbromid verrät es einmal durch sein Verhalten gegen Anilin, womit es das Schwefelanilid (XLII) bildet, das durch Alkali und Natriumsulfid in Anilin und das 4-Amido-1-anthrachinonyl-merkaptan gespalten wird. Ebenso tritt es leicht mit Resorcin in Umsetzung. Es entsteht dabei das 1-[4-Amido-anthrachinon]-resorcin-sulfid (XLIIa)

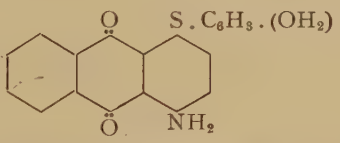
XLI.



XLII.

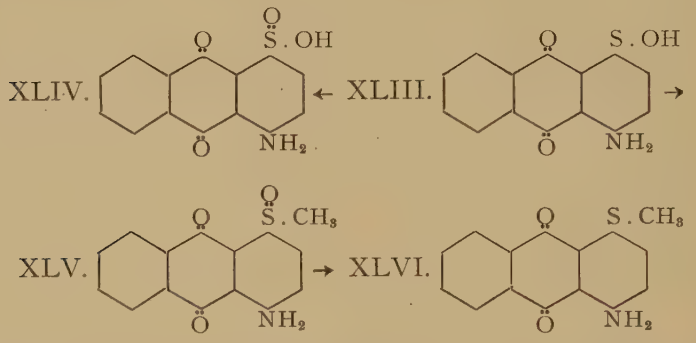


(XLIIa.)



Dann aber gibt das Bromierungsprodukt mit Alkali eine tiefgrün gefärbte Lösung, die durch Art und Stärke der Farbe an die Anthrachinonyl-sulfensäuren erinnert. In der Tat enthält die Lösung ein Salz der 4-Amido-1-anthrachinon-sulfensäure (XLIII). Das Natron- und das Kalisalz dieser Säure ließen sich in Form prächtig grüner Kristalle zur Abscheidung bringen, die sich in Wasser wieder mit tiefgrüner Farbe lösen. Daß es sich wirklich um Salze der Sulfensäure handelt, folgt einmal daraus, daß sie, mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, wieder leicht in das Schwefelbromid zurückverwandelt werden. Weiter geht es aus ihrem Verhalten gegen Luftsauerstoff hervor, der sie rasch und vollständig zu Salzen der 4-Amido-1-anthrachinon-sulfinsäure (XLIV) oxydiert. Endlich wird es bewiesen durch die Umsetzung der Salze mit Dimethyl-

sulfat, wobei das 4-Amido-1-anthrachinonyl-methyl-sulfoxyd (XLV) entsteht, dessen Konstitution sich daraus ergibt, daß es mit Bromwasserstoff-Eisessig zu dem 4-Amido-anthrachinonyl-methylsulfid (XLVI) reduziert wird, das man unmittelbar durch Methylierung der alkalischen Lösung des 4-Amido-1-anthrachinonylmerkaptans erhält, und das bereits von Gattermann [3]) beschrieben wurde.



Mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung setzt sich das Amidosulfensaure Salz augenblicklich um, und es entsteht dabei das entsprechende Schwefelbromid (XLI) wieder zurück.

Sehr merkwürdig und beachtenswert ist das Verhalten der Amido-anthrachinon-sulfinsäure gegen Bromwasserstoff. Sie wird dadurch unter Bromabgabe glatt in das Amidoanthrachinon-schwefelbromid zurückverwandelt. Fries [1]) hatte die gleiche Reaktion schon bei der einfachen Anthrachinonsulfinsäure beobachtet.

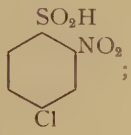
Ich habe nun noch andere Sulfinsäuren, so die 2-Nitro-4-chlor-1-benzolsulfinsäure (a), die β-Naphtalinsulfinsäure (b), und die 1-Nitro-5-naphtalinsulfinsäure (c) auf ihr Verhalten gegen Bromwasserstoff untersucht, und es zeigte sich, daß alle rasch und glatt in der gleichen Weise damit reagieren wie die Anthrachinonderivate. Es handelt sich hierbei also um eine allgemeine Reaktion.

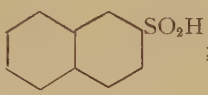
---

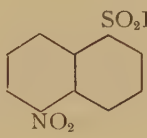
1) a. a. O.

2) Fries, Eer. 45, 2972.

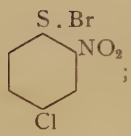
Während die Nitrochlorbenzolsulfinsäure (a) dabei auch ein Arylschwefelbromid (a′) liefert, geht die Reaktion bei den Naphtalinderivaten noch weiter, man erhält hier die entsprechenden Disulfide (b′ und c′).

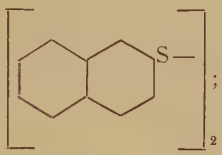
a. 

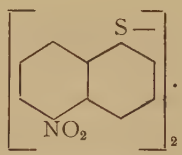
; b. 

; c. 

;

a′. 

; b′. 

; c′. 

.

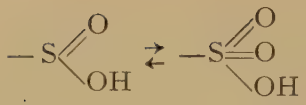
Der Verlauf der Reaktion entspricht folgendem Schema:

1. $Ar \cdot SO_2H + 3\,HBr = Ar \cdot SBr + 2\,H_2O$
2. $2\,Ar \cdot SBr = Br_2 + (Ar \cdot S —)_2$

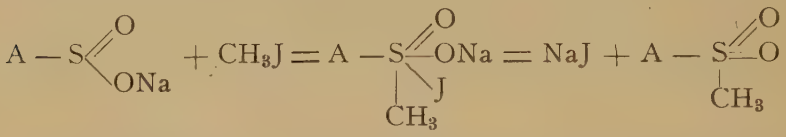
Ob die Reaktion bei der ersten Stufe Halt macht oder nicht, wird von der Beständigkeit der Arylschwefelbromide abhängen.

Diese Methode zur Reduktion von Sulfinsäuren durch Bromwasserstoff, die in allen untersuchten Fällen ganz glatt verläuft, dürfte allgemeines Interesse haben, denn die Reduktion der Sulfinsäuren zu Disulfiden oder Merkaptanen nach den gewöhnlichen Methoden mit Zinn und Salzsäure, oder Zinkstaub und Salzsäure bietet oft erhebliche Schwierigkeiten, auch kann sie da nicht verwandt werden, wo gleichzeitig andere reduzierbare Gruppen, wie z. B. die Nitrogruppe vorhanden ist.

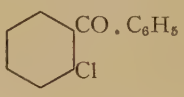
Da Sulfone und Sulfonsäuren durch Bromwasserstoff nicht verändert werden, und der unmittelbaren Reduktion überhaupt nur sehr schwer zugängig sind, andererseits Sulfoxyde und Sulfinsäuren durch Bromwasserstoff leicht reduziert werden, so wird in den Sulfinsäuren die Gruppe $— S\langle^{O}_{OH}$ vorhanden sein. Und wenn ihre Salze mit Halogenalkylen Sulfone liefern, so ist es nicht nötig eine Tautomerie im Sinne der Formel:

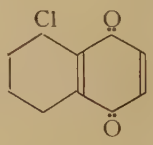


anzunehmen, die Reaktion wird sich aller Wahrscheinlichkeit nach in folgender Weise abspielen:



Anschließend an die bisher geschilderten Untersuchungen habe ich noch versucht eine Frage zu entscheiden, die sich bei der Gewinnung von α-Disulfiden des Anthrachinons aus den entsprechenden α-Halogenverbindungen mittels Natriumdisulfid aufdrängt und die allgemeineres Interesse hat. Diese Methode der Darstellung der Disulfide gründet sich auf die leichte Austauschbarkeit α-ständiger Halogenatome im Anthrachinon, eine Tatsache, die bereits lange bekannt ist, und von der namentlich die chemische Technik häufig Nutzanwendung macht. Ich habe mir die Frage vorgelegt, wodurch diese leichte Austauschbarkeit bedingt ist, ob sie durch die Nachbarschaft der Carbonylgruppen oder die des ganzen Chinonkerns verursacht wird. Ein Entscheid sollte sich treffen lassen, wenn man folgende zwei Verbindungen in bezug auf die Austauschbarkeit ihres Halogenatoms mit dem α-Chloranthrachinon vergleicht: Einmal das Ortho-chlorbenzophenon (XLVII), in dem das Chloratom in Nachbarstellung zu einer Ketogruppe mit anhängendem Phenylrest steht, und weiterhin das α-Chlornaphtochinon (XLVIII), in dem das Chloratom einem Chinonkern benachbart ist.

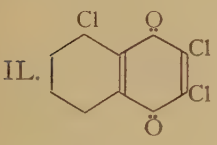
XLVII. 

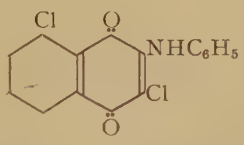
XLVIII. 

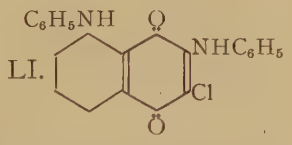
Die Untersuchung ergab, daß in dem Chlor-benzophenon das Chloratom nicht die Beweglichkeit zeigt, die das Chloratom im α-Chloranthrachinons auszeichnet. Läßt man z. B. Natriumdisulfid oder Anilin unter den gleichen Be-

dingungen auf das Benzophenonderivat einwirken, die in der Anthrachinonreihe die völlige Umsetzung zu α-Anthrachinonyl-disulfid resp. α-Anilido-anthrachinon zur Folge haben, dann läßt sich keine merkliche Umsetzung feststellen.

Anders das 8-Chlor-1,4-naphtochinon (XLVIII). Bei ihm führt die Einwirkung des Anilins unter gleichen Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des α-Anilido-anthrachinons aus α-Chloranthrachinon üblich sind, zu einem halogenfreien Reaktionsprodukt. Dasselbe ist aber nicht einheitlich, es besteht unzweifelhaft aus einem Gemisch von Anilidochinonanilen. Rascher und selbst leichter als in der Anthrachinonreihe gelingt der Austausch des in 8-Stellung befindlichen Halogenatoms bei der Umsetzung des 2, 3, 8-Trichlor-1,4-naphtochinons (IL) mit Anilin. Aus dem normalerweise zuerst entstehenden 2-Anilido-3,8-dichlor-1,4-naphtochinon (L) wird bei der weiteren Einwirkung der Base in siedender Xylollösung glatt das 2,8-Dianilido-β-chlor-1,4-naphtochinon (LI) gebildet.







Daß hierbei wirklich das in 8-Stellung befindliche Chloratom durch den Anilinrest ersetzt ist und nicht das in der 3-Stellung befindliche folgt mittelbar daraus, daß im 2-Anilido-3-chlor-1,4-naphtochinon unter gleichen Bedingungen das Chlor nicht ausgetauscht wird. Auch bei höherer Temperatur, und längerer Reaktionsdauer tritt dieser Austausch nicht ein.

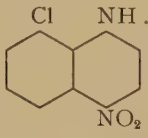
Die Einwirkung von Alkalsulfid auf das Chlor-naphtochinon läßt sich zu Vergleichszwecken nicht heranziehen, da neben andern Vorgängen sich hier Reduktionen abspielen, was bei dem Anthrachinon nicht der Fall ist.

Das Verhalten der miteinander verglichenen Halogenderivate des Benzophenons, des Naphtochinons und des Anthrachinons gegen Anilin zeigt zur Genüge, daß es der

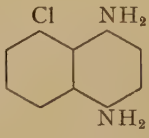
Chinonkern im Anthrachinon ist, der die Beweglichkeit des α-ständigen Halogenatoms bedingt.

Das für diese Versuche nötige 8-Chlor-1,4-naphtochinon (XLVII) war bisher noch nicht bekannt. Ich schildere im folgenden darum den Weg, der zu seiner Darstellung benutzt wurde. Als Ausgangsmaterial verwandte ich das 1,8-Nitrochlornaphtalin, das ich nach Angaben des D. R. P. 99758 aus Nitronaphtalin durch Chlorierung herstellte. Wird dieses reduziert, und das so gewonnene 1,8-Amidochlornaphtalin acetyliert und hierauf nitriert, dann erhält man zur Hauptsache die Acetylverbindung des 8-Chlor-4-nitro-1-acetamidonaphtalins (LII) und daraus durch Verseifung und Reduktion das 8-Chlor-1,4-naphtylendiamin (LIII), das nun durch Oxydation mit Eisenchlorid glatt das 8-Chlor-1,4-naphtochinon liefert.

LII.

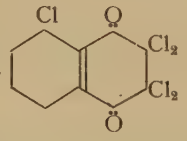


LIII.

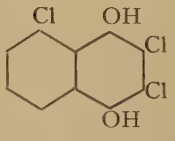


Von dem Chlornaphtylendiamin ausgehend, läßt sich dann auch das 2, 3, 8-Trichlor-1,4-naphtochinon (IL) bequem erhalten auf einem Wege, den Zincke gewiesen und häufig zur Darstellung gechlorter Chinone benutzt hat. Das Diamin wird bei Gegenwart von Salzsäure erschöpfend chloriert, wobei es in das 8, 2, 2, 3, 3-Pentachlor-1,4-diketo-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtalin (LIV) übergeht, aus dem man bei der Reduktion mit Zinnchlorür das 2, 3, 8-Trichlor-1, 4-dioxynaphtalin (LV) erhält, dessen Oxydation zum gewünschten Trichlor-naphtochinon führt.

LIV.



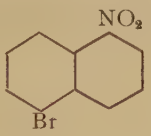
LV.



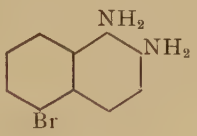
Ursprünglich hatte ich versucht von dem 5-Brom-1-nitronaphtalin (LVI) ausgehend, auf einem dem vorher geschilderten analogen Wege zu einem Brom-naphtochinon zu ge-

langen, das Halogen in Peristellung zu einem Chinonsauerstoff enthält. Das mißlang aber, weil sowohl bei der Nitrierung des 5-Brom-1-acetamido-naphtalins, als auch bei der Kuppelung der freien Base mit Diazoverbindungen der eintretende Substituent nicht die Para- sondern die Orthostellung zur Amidogruppe aufsucht, offenbar unter dem Einfluß des der 4-Stellung benachbarten Halogens. Bei der Reduktion der Nitroverbindung, bezw. des Azofarbstoffes wurde nicht die gewünschte *p*-Diamidoverbindung erhalten, sondern das 5-Brom-1,2-naphtylendiamin (LVII). Durch Ortho-kondensationen, z. B. mit Benzil, ließ sich der Beweis hierfür erbringen.

LVI.



LVII.



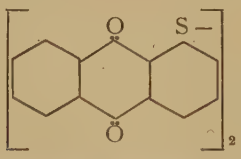
Experimenteller Teil.

I. Abkömmlinge des 1-Anthrachinonyl-merkaptans.

In dem D. R.P. Nr. 204 712 und 206 536, Friedländer, IX. 702 und 703 ist die Darstellung von Anthrachinondisulfid durch Umsetzung von Chloranthrachinon mit Alkalidisulfid beschrieben. Arbeitet man nach diesen Methoden, dann erhält man wohl das Disulfid, aber nur in stark verunreinigtem Zustand und in ganz schlechter Ausbeute.

Ich gebe im folgenden eine Vorschrift, nach der sich das Disulfid sehr rein und in nahezu quantitativer Ausbeute gewinnen läßt.

1-Anthrachinonyl-disulfid.



48 g 1-Chlor-anthrachinon werden in 500 cm Alkohol verteilt und zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man eine Lösung von Natriumdisulfid, bereitet aus 48 g kristallisiertem Natriumsulfid, 9 g gepulvertem Schwefel ud 50 ccm Wasser, und läßt eine halbe Stunde kochen. Darauf gießt man in Wasser und filtriert oder saugt das entstandene Disulfid ab. Es wird mit Eisessig gekocht, in dem sich das unveränderte Chlor-anthrachinon löst, heiß abgesaugt und ausgewaschen. Zur Weiterverarbeitung ist es so genügend rein.

Durch Oxydation der Lösung des Disulfids in konzentrierter Schwefelsäure mit berechneter Menge Wasserstoffsuperoxyd läßt sich glatt die 1-Anthrachinon-sulfosäure gewinnen die bereits von Liebermann [1]) und Dünschmann [2]) beschrieben ist.

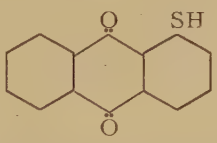
1) Liebermann, Ber. 37, 646 (1904).
2) Dünschmann, Ber. 37, 331 (1904).

2 g Anthrachinon-disulfid werden in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zur gut gekühlten Lösung gibt man tropfenweise unter Umschütteln so lange Perhydrat in Eisessig, bis ein Farbumschlag der anfangs dunkelbraunroten Lösung in hellbraun eingetreten ist. Dann gießt man in Eiswasser und filtriert von ungelöstem ab.

Die freie Säure habe ich nicht erhalten, sie scheidet sich wegen ihrer zu großen Löslichkeit nicht aus. Man fällt sie durch Zusatz von Natriumchlorid oder Ammoniak in Form ihrer Salze, die schwerer löslich sind und deshalb aus Wasser auch umkristallisiert werden können.

Das Natriumsalz bildet schwachgelbe, glänzende Nädelchen, das Ammoniumsalz hellgelbe, glänzende Blättchen.

1-Anthrachinonyl-merkaptan.



1 g 1-Anthrachinon-disulfid wird mit 0,5 g Traubenzucker in 20 ccm Alkohol und 60 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu gibt man nach und nach 8 ccm 2/1 normaler Natronlauge und erwärmt nach beendetem Zusatz noch 10 Minuten. Die tiefviolett gefärbte Merkaptansalzlösung wird in 20 ccm konzentrierte Salzsäure filtriert, der grünlich gefärbte Niederschlag des freien Merkaptans rasch scharf abgesaugt und derart aus Eisessig umkristallisiert, daß man ihn löst, Wasser bis zur Trübung zusetzt, abfiltriert und in einer Kohlensäureatmosphäre erkalten läßt.

In Eisessig ist das Merkaptan ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkhol, in dem es beim Kochen Oxydation erleidet. Es bildet gelbbraune Kriställchen, die bei 184° schmelzen, allerdings zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit, und die sich in wenig Eisessig und in verdünnter Natronlauge klar lösen. In feuchtem Zustand, besonders bei Gegenwart von Alkali, oxydiert es sich schnell zum Disulfid. In trockenem Zustand dagegen ist es recht lange haltbar.

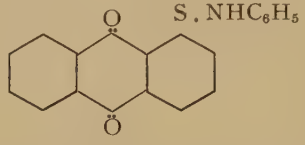
0,1159 g Substanz gaben 0,1110 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_8O_2S$ = 240,15	Gef.
S 13,35	13,15

Das aus dem Disulfid erhaltene 1-Anthrachinonylschwefelchlorid oder -bromid ist schon von Fries [1]) hergestellt und beschrieben worden.

Durch einige Derivate habe ich die Halogenide näher charakterisiert.

1-Anthrachinonyl-schwefelanilid.



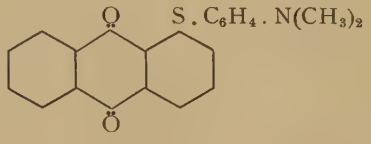
0,5 g 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid und 0,3 g Anilin werden in Benzollösung gekocht. Es scheidet sich beim Erkalten ein dicker Brei von roten Nadeln aus. Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt das Anilid bei 210 °. In Eisessig und Benzol ist es ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1454 g Substanz gaben 0,1046 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{20}H_{13}O_2NS$ = 324,11	Gef.
S 9,68	9,88

Mit Bromwasserstoff-Eisessig verwandelt es sich rückwärts wieder in das Schwefelbromid. Beim Kochen mit Alkali und etwas Natriumsulfid wird es zum Merkapatan des Anthrachinons gespalten.

1-Anthrachinonyl- (*p*-dimethyl-anilido)-sulfid.



Man erhitzt 1 g 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid mit 2 ccm Dimethylanilin 3 Stunden auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erhält man eine rote Verbindung, die aus Xylol in glänzenden

1) Fries, Ber. 45, 2967.

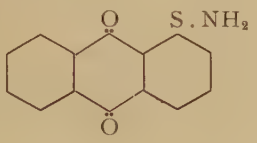
Nadeln kristallisiert, die bei 285 ° schmelzen. Sie sind in Xylol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Benzin.

0,1478 g Substanz gaben 0,0950 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{22}H_{17}O_2NS$ = 359,24	Gef.
S 8,92	8,83

Durch Säuren oder Alkalien wird die Verbindung nicht gespalten.

1-Anthrachinonyl-schwefelamid.



Eine Chloroformlösung von 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid wird warm zu alkoholischem Ammoniak filtriert. Es erfolgt sofort Umsetzung, ein rötlich gefärbter Niederschlag fällt aus, der aus Chloroform in orange-farbenen Nädelchen erhalten wird. Diese erleiden ungefähr bei 214 ° eine Umwandlung in einen gelben Körper, der bei 280 ° noch nicht geschmolzen ist.

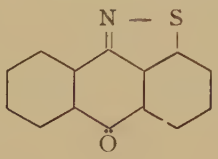
Das Amid ist in Chloroform Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol.

0,1243 g Substanz gaben 0,1154 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_9O_2SN$ = 248,08	Gef.
S 12,57	12,75

Wird das aus Chloroform umkristallisierte Produkt in Eisessiglösung einige Zeit gekocht, so kristallisiert beim Erkalten ein Körper in weißlich gelben Nädelchen aus die bei 221 ° schmelzen.

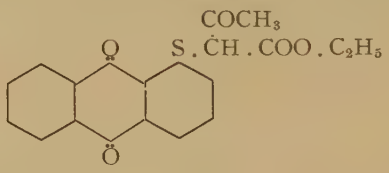
Diese neue Verbindung erwies sich identisch mit dem von Gattermann [1]) erhaltenen und beschriebenen Thiazol von der Formel:



1) a. a. O.

Ich fand, daß das Thiazol noch Salze bildet, so mit Eisessig-Bromwasserstoff ein rotes Bromhydrat, das aber leicht hydrolysiert wird.

1-Anthrachinonyl-acetessigestersulfid.



Zunächst stellt man aus 2,6 g Acetessigester und 0,5 g Natrium in wasserfreiem Äther das Natriumsalz des Acetessigesters dar. Dazu filtriert man eine Chloroformlösung von 2 g 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid, also etwas weniger als die berechnete Menge. Es tritt Reaktion unter Rotfärbung ein. Mit verdünnter Essigsäure wird das überschüssige Alkali entfernt und die jetzt grün gewordene Chloroformlösung bis zur Trockene abgedunstet. Es hinterbleibt ein gelbgrüner Rückstand, der erst mit kaltem Alkohol angerieben und dann aus Alkohol umkristallisiert wird, woraus man ihn in gelben Nadeln vom Smp. 163 ° erhält.

In Alkohol, Eisessig, Benzol und in Chloroform ist die Verbindung ziemlich leicht löslich.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol hinterbleibt ein unlöslicher Rückstand, der sich aus Eisessig oder Xylol umkristallisieren läßt, gelbe, feine Kristalle bildet und bei 232 ° unter Zersetzung schmilzt. In Alkohol und Benzol ist er sehr schwer, in Eisessig und Xylol leicht löslich. Er wurde jedoch nicht näher untersucht.

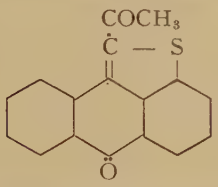
Aus 6 g 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid wurden 7 g umkristallisiertes Acetessigester-Produkt gewonnen.

I. 0,1614 g Substanz gaben 0,1043 g $BaSO_4$
II. 0.1795 g Substanz gaben 0,4292 g CO_2, 0,0696 H_2O

Ber. für $C_{20}H_{16}O_5S$ = 368,20	Gef.	
	I.	II.
S 8,71	8,87	—
C 65,19	—	65,21
H 4,38	—	4,34

Wird das Produkt in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und nach einem Tag wieder ausgefällt, so erhält man es wieder unverändert zurück. Kocht man es aber längere Zeit mit Natronlauge, so fällt beim Ansäuern ein gelber Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkristallisiert, unscharf bei 263 ° schmilzt und in ganz verdünnter Sodalösung löslich ist. Wahrscheinlich handelt es sich um die freie Säure. Näher untersucht wurde sie nicht. Wird das Acetessigesterprodukt mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure gekocht, so geht es in das nachher beschriebene Thiophenderivat über.

Verbindung $C_{17}H_{10}O_2S$.



Das Anthrachinon-acetessigestersulfid wird in Eisessig verteilt, konzentrierte Salzsäure zugesetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es geht allmählich ganz in Lösung; und beim Erkalten kristallisieren lange, gelbe Prismen aus, die bei 175,5 ° schmelzen. In Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich, in Chloroform und Benzol sehr leicht.

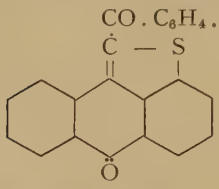
Die Analysen ergaben, daß Ketonspaltung und zugleich Ringschluß eingetreten war.

I. 0,1603 g Substanz gaben 0,1343 g $BaSO_4$
II. 0,1255 g Substanz gaben 0,3180 g CO_2, 0,0470 H_2O

Ber. für $C_{17}H_{10}O_2S$ = 278,15	Gef.	
	I.	II.
S 11,53	11,51	—
C 68,87	—	69,10
H 4,08	—	4,18

Dasselbe Produkt erhält man, wenn man mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, in Eisessig gelöst, im Rohr einschließt, und einige Stunden auf 100 ° erhitzt, oder wenn man das Acetessigestersulfid einen Tag mit konzentrierter Schwefelsäure stehen läßt.

Verbindung $C_{20}H_{12}O_3S$.



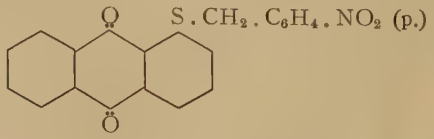
1 g 1-Anthrachinonyl-disulfid wird mit 0,5 g Traubenzucker und 8 ccm 2/1 normaler Natronlauge in wässrig-alkoholischer Lösung zum Merkaptan reduziert. Durch Zusatz von mehr Wasser bringt man das violett gefärbte Natriumsalz des Merkaptans ganz in Lösung, filtriert und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von 0,8 g Oxy-*w*-chlor-acetophenon $ClCH_2CO.C_6H_4.OH(p)$. Das Reaktionsprodukt scheidet sich auf Wasserzusatz aus. Zur Reinigung wird es aus Eisessig umkristallisiert. Es bildet goldglänzende Blättchen vom Smp. 258°. Sein Natronsalz löst sich in Wasser schwer, mit rötlicher Farbe.

I. 0,2299 g Substanz gaben 0,1522 g $BaSO_4$
II. 0,2014 g Substanz gaben 0,5495 g CO_2, 0,0612 g H_2O

Ber. für $C_{22}H_{12}O_3S$ = 356,15		Gef.	
		I.	II.
S	9,00	9.13	—
C	74,15	—	74,41
H	3,40	—	3,40

Aus den Analysenwerten ersieht man, daß sogleich Ringschluß eingetreten ist. Das Zwischenprodukt war nicht zu erhalten.

1-Anthrachinonyl-(*p*-nitrobenzyl)-sulfid.



Bei der Darstellung dieser Verbindung verfährt man ähnlich wie im vorigen Beispiel. Die frisch dargestellte Merkaptanlösung wird mit einer alkoholischen Lösung von 0,7 g *p*-Nitrobenzylchlorid versetzt. Der sich sofort ausscheidende gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Er bildet orange-

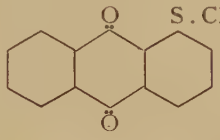
farbige Blättchen, die bei 243° schmelzen. Der Körper ist sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, ziemlich schwer in Xylol, schwer in Eisessig.

0,1540 g Substanz gaben 0,1001 g $BaSO_8$

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4NS$ = 361,16	Gef.
S 8,88	9,12

Die Versuche, Ringschluß herbeizuführen durch Kochen in Eisessig mit konzentrierter Salzsäure oder durch Erhitzen im Rohr mit Bromwasserstoff-Eisessig verliefen resultatlos.

1-Anthrachinonyl-(*o*-nitrobenzyl)-sulfid.



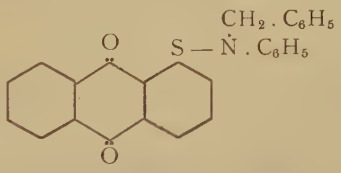
Auf dieselbe Weise wie vorher wurde das 1-Anthrachinonyl-orthonitrobenzylsulfid dargestellt. Es bildet orange-rote Nädelchen, die bei 251° schmelzen, ziemlich leicht löslich sind in Xylol, schwerer in Eisessig und leicht in Nitrobenzol, aus dem sie in zwei Formen kristallisieren: einer gelben, feinkristallinen und einer braunen, nadeligen.

0,1858 g Substanz gaben 0,1240 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4NS$ = 361,16	Gef.
S 8,88	9,16

Auch hier habe ich vergeblich versucht, Ringschluß herbeizuführen.

1-Anthrachinonyl-schwefelbenzylanilid.

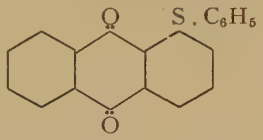


0,5 g 1-Anthrachinonyl-schwefelbromid und 0,7 g Benzylanilin werden in Benzollösung zusammen einige Minuten gekocht. Mit Alkohol wird das gelbe, kristalline Produkt ausgefällt. Auf diese Weise wird es auch aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Der Smp.

liegt bei 193 °. In Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol und Benzin. Im Glycerinbad über den Schmelzpunkt erhitzt, tritt zunächst Verflüssigung und dann Erstarren ein.

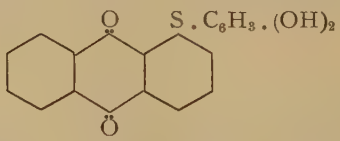
0,1526 g Substanz wurden analysiert. Für $C_{27}H_{19}O_2SN$ = 421,24 berechnen sich 7,61 % Schwefel, gefunden wurde 7,45 %. Der Wert für das Baryumsulfat ging durch ein Versehen verloren.

1-Anthrachinonyl-phenylsulfid.



1-Anthrachinonyl-schwefelchlorid wird mit der zehnfachen Menge Benzol zum Sieden erhitzt, die dem Schwefelchlorid gleiche Menge Aluminiumchlorid zugesetzt und solange am Rückflußkühler gekocht, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was ungefähr zwei Stunden dauert. Das grünschwarze Reaktionsprodukt, das aus dem Aluminiumdoppelsalz besteht, wird durch Wasser gespalten, und das gelbe Kondensationsprodukt dann aus Eisessig, unter Tierkohlezusatz, umkristallisiert. Es bildet gelbe, glänzende Nadeln, die in ihren Eigenschaften mit dem schon auf anderem Weg erhaltenen 1-Anthrachinon-phenylsulfid übereinstimmen.

1-Anthrachinon-resorcinsulfid.



4 g Resorcin werden in 5 ccm Eisessig gelöst; in die heiße Lösung gibt man 1 g Anthrachinon-schwefelbromid und kocht 1—2 Minuten. Schon in der Wärme kristallisiert das Reaktionsprodukt in grünen, glänzenden Nädelchen aus. Aus Eisessig umkristallisiert schmelzen sie bei 232 °, nachdem sie bei ungefähr 130 ° sich verändert haben.

Die Anlayse ergab, daß das so erhaltene Produkt mit einem Molekül Eisessig kristallisiert, das es beim Trocknen selbst im

Vacuumexsiccator bei 90 ° nicht verliert. Erst bei 130 ° ungefähr beginnt die Abgabe des Kristalleisessigs.

0,1383 g Substanz gaben 0,0804 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{20}H_{12}O_4S$, $C_2H_4O_2$ = 412,18	Gef.
S 7,78	7,99

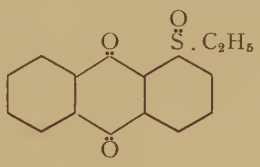
Wird das Eisessig haltige Produkt in Benzol gelöst, dann kristallisiert es in orangefarbigen Nädelchen aus, die ohne vorherige Veränderung bei 232 ° schmelzen, nnd keinen Eisessig mehr enthalten.

0, 1139 g Substanz gaben 0,0759 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{20}H_{12}O_4S$ = 348,15	Gef.
S 9,21	9,15

In Sodalösung und verdünnter Natronlauge löst sich das Sulfid mit brauner Farbe; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine braun-violette Färbung.

1-Anthrachinonyl-äthylsulfoxyd.



Zunächst stellt man sich nach den Angaben von Fries [1]) eine Lösung des Alkalisalzes der Sulfensäure dar. Diese wird mit Äthylsulfat versetzt, und einige Zeit geschüttelt. Dabei wird die anfangs tiefgrüne Lösung heller und schließlich gelbraun. Beim Zusatz von Wasser fällt das entstandene Äthyl-sulfoxyd als gelber Niederschlag aus. Es wird aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 180 ° schmelzen.

In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, leichter in Eisessig und Benzol.

0,1238 g Substanz gaben 0,1038 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{16}H_{12}O_3S$ = 284,15	Gef.
S 11,28	11,51

Mit Bromwasserstoff-Eisessig wird das Äthylsulfoxyd zum Anthrachinonyl-äthylsulfid reduziert, das sich identisch erwies mit dem von Gattermann durch Äthylierung des entsprechenden Merkaptans erhaltenen Produkt.

1) a. a. O.

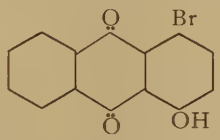
Aus dem alkalischen Filtrat des Äthylsulfoxyds fällt beim Ansäuern ein hellgelber Niederschlag aus, der aus Sulfinsäure besteht. Ein Teil der Sulfensäure ist demnach beim Schütteln oxydiert worden.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von Äthylsulfat auf die freie Sulfensäure. Wird diese in absolutem Alkohol suspendiert und dann mit Diäthylsulfat erhitzt, dann tritt rasch eine Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 149 ° und ist identisch mit dem Äthylester der Sulfensäure [1]).

II. Derivate des 4-Oxy-1-anthrachinonylmercaptans.

Das 4-Oxy-1-anthrachinonyl-disulfid wurde ausgehend vom 4-Oxy-1-bromanthrachinon gewonnen, das bisher noch nicht beschrieben ist.

4-Oxy-1-bromanthrachinon.



11,2 g 1-Oxyanthrachinon werden in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit einer heißen Lösung von 10 g kristallisiertem Natriumcetat in 30 ccm Eisessig versetzt. Dann nimmt man die Flamme weg, läßt die Lösung 2—3 Minuten abkühlen und gibt durch den aufgesetzten Rückflußkühler 8 g Brom mit 25 ccm Eisessig vermischt hinzu. Das Brom wird augenblicklich aufgenommen. Nach einmaligem Aufkochen läßt man erkalten. Die Bromverbindung kristallisiert in orangegelben, derben, zu Büscheln vereinigten Nädelchen aus. Sie wird abgesaugt, gut mit Eisessig und dann mit Waser gewaschen und ist so weiter zu verarbeiten. Der Schmelzpunkt liegt bei 197—198 °.

0,1933 g Substanz gaben 0,1189 g AgBr.

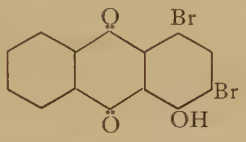
Ber. für $C_{14}H_7O_3Br$ = 303,01	Gef.
Br 26,39	26,11

1) Fries, a. a. O.

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol. Sie liefert ein rotgefärbtes, in Wasser und namentlich in Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz.

Läßt man bei der Versuchsanordnung das Natriumcetat weg, so ist das Brom nach zweistündigem Kochen noch nicht aufgenommen.

Auch zwei Atome Brom lassen sich einführen, wenn man die doppelte Menge Brom und Natriumacetat zusetzt. Man erhält das 4-Oxy-1,3-dibromanthrachinon

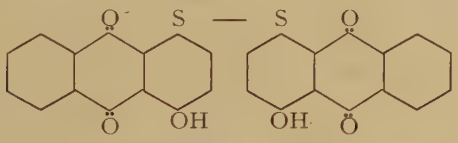


in feinen, orangefarbigen Nadeln vom Smp. 235 °[1]), die sich ziemlich leicht in Eisessig lösen.

0,1490 g Substanz gaben 0,1456 g AgBr

Ber. für $C_{14}H_6O_3Br_2$ = 381,96	Gef.
Br 41,86	41,56

4-Oxy-1-anthrachinonyldisulfid[2]).



30 g 1,4-Oxy-bromanthrachinon werden in 300 ccm Alkohol verteilt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man eine Lösung von Natriumdisulfid, dargestellt aus 24 g kristallisiertem Natriumsulfid, 4 g gepulvertem Schwefel und 50 ccm Wasser und läßt eine Stunde kochen. Das Gemisch färbt sich dabei erst rot, und dann allmählich violett-blau. Man läßt erkalten, und saugt den ausgeschiedenen Körper ab, der aus dem Natriumsalz des Oxydisulfids besteht und schwärzliche Blättchen bildet. Man wäscht

1) Ich fand den Smp. 2° höher als angegeben. C. 1902, 287.

2) Die Verbindung hat Gattermann bereits aus der entsprechenden Amidoverbindung mittels der Diazoreaktion erhalten. Seine Angaben kann ich bestätigen.

mit wenig Waser nach, kocht dann zur Zerstörung des Natriumsalzes und zur Wegnahme des unverändertem Bromids mit Eisessig aus und saugt heiß ab. Das getrocknete Disulfid wird aus Nitrobenzol umkristallisiert, in dem es heiß leicht löslich ist. Schwerer löst es sich in Tetrachloräthan und Xylol, ganz schwer in Eisessig und Alkohol. Es besteht aus rotbraunen, glänzenden, flachen Prismen, die bei 300 ° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe. Natriumsulfid reduziert es in alkoholisch alkalischer Lösung zum tiefblau gefärbten Merkaptansalz.

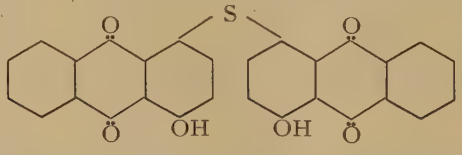
I. 0,1008 g Substanz gaben 0,0950 g $BaSO_4$
II. 0,1054 g Substanz gaben 0,0988 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{28}H_{14}O_6S_2 = 510{,}22$	Gef.	
	I.	II.
S 12,57	12,57	12,86

Die etwas hohen Schwefelwerte sind dadurch zu erklären, daß es sehr schwer ist, den anhaftenden Schwefel zu entfernen. Noch so häufiges Umkristallisieren reinigt das Disulfid nicht vollständig hiervon.

Durch eine zufällig gefundene Methode gelingt es aber, das Disulfid möglichst vom Schwefel zu befreien. Man verteilt es in 10 Teilen Chloroform und gibt zu dem siedenden Gemisch ungefähr ein Mol. Brom. Der verunreinigende Schwefel wird dabei in Schwefelbromür umgewandelt, während die Oxyverbindung gegen Brom auffallend beständig ist. Nach einhalbstündigem Kochen saugt man heiß ab, wäscht mit Alkohol nach und erhält dann nach einmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol die Verbindung rein.

4-Oxy-1-anthrachinonyl-monosulfid.



Man kann die Einwirkung von Natriumdisulfid auf 4-Oxy-1-bromanthrachinon auch so leiten, daß nicht Di- sondern Monosulfid entsteht, indem man zu dem Reaktionsgemisch Alkali hinzusetzt.

30 g Oxybromanthrachinon werden in 300 ccm Alkohol verteilt und zum Sieden erhitzt. Durch Hinzufügen von 4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser stellt man das Natriumsalz dar. Darauf gibt man eine Lösung von Natriumdisulfid hinzu, bereitet aus 18 g Natriumsulfid, 2,4 g gepulvertem Schwefel und 30 ccm Wasser, und kocht 2 Stunden.

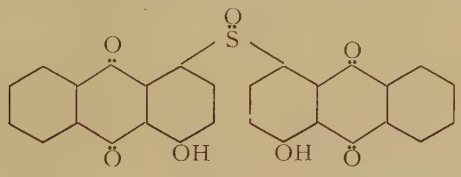
Das ausgeschiedene Produkt saugt man von der erkalteten Lösung ab und zerstört das Natriumsalz durch Kochen mit Eisessig. Die heiß abfiltrierte Verbindung kristallisiert aus Nitrobenzol in matt roten, verfilzten Nadeln, die bei 300 ° noch nicht geschmolzen sind, und die sich in heißem Nitrobenzol sehr leicht lösen. In Xylol und Tetrachloräthan sind sie dagegen schwer löslich und nahezu unlöslich in Benzol und Eisessig.

Das Mononsulfid bildet ein sehr schwer lösliches, violett gefärbtes Natriumsalz; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe.

0,1762 g Substanz gaben 0,0894 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{28}H_{14}O_6S$ = 478,17	Gef.
S 6,71	6,96

4-Oxy-1-anthrachinon-monosulfoxyd.



Die Oxydation des Monosulfids zum Sulfoxyd mittels Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure in der üblichen Weise ist hier nicht angängig, da das Sulfid zu schwer löslich ist.

Ich fand aber, daß sich die Oxydation leicht ausführen läßt, wenn man die Lösung des Sulfids in konzentrierter Schwefelsäure benutzt.

1 g Oxyanthrachinon-monosulfid wird in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dann gibt man 0,15 g Salpetersäure (1,4), gemischt mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, hinzu. Es tritt

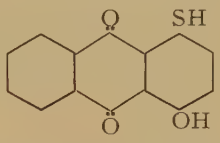
eine Farbaufhellung der anfangs tiefroten Lösung in rotgelb ein. Durch Eingießen in Wasser fällt man das Sulfoxyd aus. Es wird aus Nitrobenzol in feinen, gelben Nädelchen erhalten vom Smp. 287 °. In heißem Nitrobenzol löst es sich sehr leicht, etwas schwerer in Tetrachloräthan, schwer in Xylol; in Eisessig und Alkohol ist es fast unlöslich.

0,1179 g Substanz gaben 0,0550 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{28}H_{14}O_7S$ = 494,14	Gef.
S 6,49	6,41

Mit Bromwasserstoff-Eisessig gekocht, wird es unter Abspaltung von Brom glatt in das Monosulfid zurückverwandelt.

4-Oxy-1-anthrachinonyl-merkaptan.



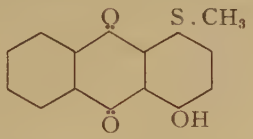
Ein Gemisch von 1 g 4-Oxy-1-anthrachinonyl-disulfid und 0,5 g Traubenzucker wird mit 20 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Dann versetzt man langsam mit 8 ccm 2/1 normaler Natronlauge. Unter Merkaptanbildung färbt sich die anfangs rote Lösung tiefblau. Diese Lösung filtriert man in 20 ccm konzentrierte Salzsäure, wobei sich das orangefarbige Merkaptan abscheidet. Es wird gleich scharf abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. In einer Kohlensäureatmosphäre läßt man erkalten. Das Oxymerkaptan bildet rote Nädelchen, die bei 194 ° schmelzen, aber schon bei 150 ° anfangen gelb zu werden. Es ist leicht löslich in Eisessig und Benzol. In Alkohol löst es sich schwerer, bei längerem Kochen damit wird es zum Disulfid oxydiert.

Auch das Oxy-merkaptan ist in reinem, trockenem Zustand recht lange haltbar, während es feucht und besonders in alkalischer Lösung schnell Oxydation erleidet.

0, 1619 g Substanz gaben 0,1487 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_8O_3S$ = 256,12	Gef.
S 12,52	12,61

4-Oxy-1-anthrachinonyl-methyl-merkaptan[1]).



Das 4-Oxy-1-anthrachinondisulfid wird in Alkohol verteilt, genügend verdünnte Natronlauge zugesetzt und mit Natriumsulfid zum Merkaptan reduziert. Die tiefblaue, wässrige Lösung wird filtriert, dann wird Methylsulfat zugefügt und geschüttelt. Aus der Lösung, die sich rotfärbt, aber alkalisch bleiben muß, scheidet sich das Methylmerkaptan als rotbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt, gut mit Wasser und zum Schluß mit wässriger Salzsäure gewaschen wird.

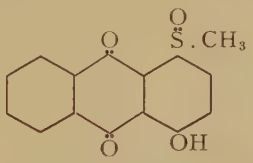
Aus Eisessig kristallisiert der Thioäther in leuchtend roten, glänzenden Blättchen, vom Smp. 217 °. Er ist in Eisessig ziemlich leicht, schwerer in Alkohol löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine tiefblaue Färbung.

0,1368 g Substanz gaben 0,1203 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{15}H_{10}O_3S$ = 270,15	Gef.
S 11,87	12,08

Durch Wasserstoffsuperoxyd oder durch Salpetersäure wird er in konzentrierter Schwefelsäurelösung zum Sulfoxyd oxydiert, das rückwärts wieder mit Bromwasserstoff-Eisessig zu dem Methylthioäther reduziert werden kann.

4-Oxy-1-anthrachinonyl-methyl-sulfoxyd.



1 g Oxymethylmerkaptan wird in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der tiefblauen Lösung gibt man

1) Auch diese Verbindung hat Gattermann (a. a. O.) bereits dargestellt. Ich fand ihren Schmelzpunkt etwa 10° höher.

soviel Perhydrol, mit Eisessig vermischt, bis die blaue Farbe rotbraun geworden ist. Dann gießt man in Wasser, und kristallisiert das ausgeschiedene Oxydationsprodukt so um, daß man es in wenig Eisessig löst und darauf ziemlich viel Alkohol zusetzt. Beim Erkalten kristallisiert das Sulfoxyd in orange-roten Blättchen aus, die bei 226 ° schmelzen.

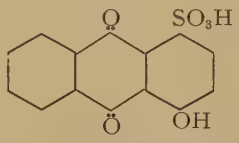
Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig und Chloroform.

0,1578 g Substanz gaben 0,1305 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{15}H_{10}O_4S$ = 286,14	Gef.
S 11,21	11,36

Wie schon erwähnt, läßt sich das Sulfoxyd mit Bromwasserstoff-Eisessig in das Methylmerkaptan zurückverwandeln.

4-Oxy-anthrachinon-1-sulfosäure.



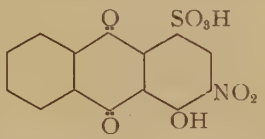
1 g Oxy-anthrachinon-disulfid löst man in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und gibt zu der kalten Lösung soviel Perhydrol, bis die anfänglich violette Farbe der Lösung in hellbraun umgeschlagen ist. Dann gießt man in mäßig viel Wasser, ungefähr 70 ccm, filtriert von ungelösten Verunreinigungen ab und erhält aus dem Filtrat beim Erkalten die entstandene Sulfosäure in gelbbraun gefärbten Nadeln. Man reinigt sie zunächst durch Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure, darnach durch Umkristallisieren des getrockneten Produktes aus wenig Eisessig. Die Sulfosäure schmilzt bei 220 °, bei 197 ° fängt sie an gelb zu werden. Sie ist auch in kaltem Wasser leicht, in Eisessig ziemlich leicht löslich.

Sie bildet ein in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliches gelbes Natriumsalz, das man durch Aussalzen der Sulfosäurelösung mit Kochsalz erhält. Das Ammoniumsalz bildet sich auf Zusatz von Ammoniak zu der Sulfosäurelösung. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Natriumsalz, und kristallisiert aus Wasser in rotbraunen, metallisch glänzenden Blättchen.

0,1708 g Substanz gaben 0,1309 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_8O_6S$ = 304,12	Gef.
S 10,54	10,53

4-Oxy-3-nitro-1-anthrachinon-sulfosäure.



1 g Oxy-anthrachinon-disulfid wird in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und kalt eine Lösung von 0,8 g Salpetersäure (1,4) in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzugesetzt, wobei die vorher violette Lösung rotbraun wird. Man gießt dann in Wasser, filtriert und läßt auskristallisieren. Das Oxydationsprodukt wird zur Reinigung in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure werden schimmernde, gelbe Blättchen ausgefällt. Diese enthalten Kristallwasser und sind spielend leicht in kaltem Wasser und in Eisessig löslich. Beim Trocknen verlieren sie dieses Wasser, werden in Eisessig schwerer löslich und können dann daraus als gelbe, rhombische Prismen erhalten werden, die bei 255° anfangen sich schwarz zu färben und bei 278° schmelzen.

Die Analyse ergab, daß die so erhaltene Sulfosäure noch eine Nitrogruppe enthält. Es war nicht möglich, die gleichzeitige Nitrierung der Sulfosäure zu verhindern, indem man weniger als die zur Oxydation berechnete Menge Salpetersäure zugab. Es blieb dann eben ein Teil unverändert, während der andere Teil nitriert war.

Die Sulfosäure bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz. Alle drei Salze kristallisieren in gelben, glänzenden Blättchen. Auf Wolle zieht die Säure orangegelb auf.

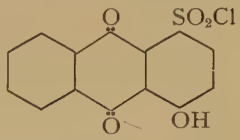
0,1427 g Substanz gaben 0,0931 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_7O_8NS$ = 349,15	Gef.
S 9,18	8,97

0,2807 g Natriumsalz gaben 7,15 ccm Stickgas bei 15° und 749 mm

Ber. für $C_{14}H_6O_8NSNa$ = 371,20	Gef.
N 3,78	3,70

4-Oxy-1-anthrachinon-sulfochlorid.



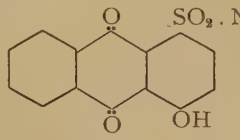
1 g Oxy-antrachinonyl-disulfid wird in 25 ccm Chloroform oder Eisessig verteilt und ein mäßig starker Chlorstrom ungefähr 3—5 Minuten hindurchgeleitet. Unter Erwärmung findet die Chlorierung statt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Kristallen aus. Es wird abfiltriert, nachgewaschen und aus Chloroform umkristallisiert, wobei es in goldglänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 246 ° schmelzen. In Chloroform, Eisessig und in Benzol ist es ziemlich leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine violette Färbung.

0,1734 g Substanz gaben 0,1297 g $BaSO_4$, 0,0784 g AgCl

Ber. für $C_{14}H_7O_5SCl$ = 322,56	Gef.
S 9,94	10,27
Cl 10,99	11,18

Merkwürdig ist es, daß man auch in trockenen Lösungsmitteln, mit trockenem Chlor, das Sulfochlorid erhält. Hierbei muß die Luftfeuchtigkeit mitwirken.

4-Oxy-1-anthrachinon-sulfoanilid.



Das oben beschriebene Sulfochlorid wird in Eisessig zum Teil gelöst, in der Siedehitze Anilin zugesetzt, wobei das Chlorid ganz in Lösung geht. Beim Erkalten erhält man das Anilid in glänzenden, gelben Nadeln, die Kristalleisessig enthalten, den sie jedoch schon beim Auswaschen mit Alkohol abgeben, wobei sie ihren Glanz verlieren. Der Smp. liegt bei 199 °. Das Anilid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und in Eisessig, schwerer in Alkohol.

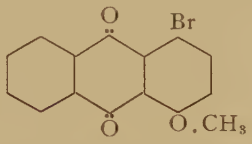
0,1419 g Substanz gaben 0,0900 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{20}H_{13}O_5SN$ = 379,20	Gef.
S 8,45	8,75

III. Abkömmlinge des Methoxy-anthrachinonyl-disulfids.

Das in der Überschrift genannte Disulfid wurde ähnlich wie die entsprechende Oxyverbindung ausgehend von dem noch nicht bekannten 1-Brom-4-methoxy-anthrachinon gewonnen.

4-Methoxy-1-brom-anthrachinon.



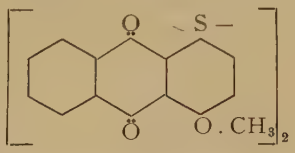
Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, läßt sich das 1-Brom-4-oxy-anthrachinon nur sehr schwer methylieren. Schütteln der verdünnten Lösung des Alkalisalzes führte nicht zum Ziel. Auch beim Erhitzen des trockenen Natriumsalzes der Oxyverbindung in Xylollösung mit Dimethylsulfat tritt die Umsetzung nur ganz unvollständig ein. Schließlich habe ich die Methoxyverbindung erhalten, indem ich das Natriumsalz des Oxybromanthrachinons direkt mit Dimethylsulfat kochte.

5 g gut getrocknetes, gepulvertes Natriumsalz werden in einem Kolben mit Steigrohr, unter dem Abzug, mit 10 ccm Methylsulfat mit ziemlich großer Flamme rasch erhitzt und 5 Minuten im Sieden erhalten. Das Oxy-brom-anthrachinon geht dabei zum Teil in Lösung. Das erkaltete, erstarrte Reaktionsprodukt wird, zur Reinigung von überschüssigem Dimethylsulfat und unverändertem Oxy-brom-anthrachinon, gepulvert und mit Alkohol und viel Natronlauge gekocht, wobei das Dimethylsulfat zersetzt und das Oxy-brom-anthrachinon als Natriumsalz gelöst wird. Auch das Methylierungsprodukt wird von dem Alkohol gelöst, fällt aber auf Zusatz von heißem Wasser aus. Man saugt rasch ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Ist der Rückstand ziemlich hell und gibt er mit Natronlauge keine starke Rotfärbung mehr, so wird er aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält hellgelbe, oft verfilzte Nadeln vom Smp. 195 °. In Eisessig sind sie ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0,1410 g Substanz gaben 0,0834 g AgBr

Ber. für $C_{15}H_9O_3Br$ = 317,03	Gef.
Br 25,22	25,18

4-Methoxy-1-anthrachinonyl-disulfid[1]).



6,4 g 1-Brom-4-methoxy-anthrachinon werden in 50 ccm Alkohol verteilt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man eine Lösung von 4 g Natriumsulfid, mit 0,5 g Schwefel verschmolzen, in 10 ccm Wasser und kocht 1 Stunde. Die Lösung färbt sich blauviolett. Man gießt in Wasser, und saugt dann die braungelben Kriställchen ab. Diese werden mit Eisessig ausgekocht, um sie von unverändertem Bromid zu befreien, und darnach aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Zur Reinigung von Schwefel kann man geradeso verfahren wie bei dem Oxy-disulfid.

Aus Nitrobenzol erhält man das Methyl-disulfid in gelben Nadeln, die bei 285 ° schmelzen. Es ist in Nitrobenzol und Tetrachloräthan ziemlich leicht löslich, schwerer in Xylol, sehr schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Bei der Reduktion mit Natriumsulfid oder mit Traubenzucker in alkalischer Lösung erhält man das zugehörige Merkaptan, das blaue Alkalisalze bildet.

0,1090 g Substanz gaben 0,0950 g $BaSO_4$

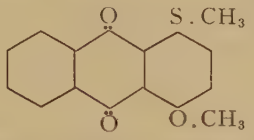
Ber. für $C_{30}H_{18}O_6S_2$ = 538,26	Gef.
S 11,92	11,99

Behandelt man das in Chloroform verteilte Disulfid mit Brom, dann wird das Halogen auch bei stundenlangem Kochen nicht aufgenommen, jedenfalls entsteht kein Arylschwefelbromid. Auch mit Chlor ließ sich kein Arylschwefelhalogenid erhalten, die Chlorierung führte vielmehr wie bei der freien Oxyverbindung unmittelbar zu einem Sulfochlorid, das nicht näher untersucht wurde.

---

1) Es ist bereits von Gattermann erhalten worden, seine Angaben stimmen mit meinen Beobachtungen überein.

4-Methoxy-1-anthrachinonyl-methyl-merkaptan.



Das Methoxydisulfid wird mit Alkohol angerührt und damit aufgekocht, und Natronlauge und Natriumsulfid zugesetzt. In der Lösung, die mit Wasser verdünnt wird, bildet sich das tiefblau gefärbte Natriumsalz des Merkaptans. Darauf versetzt man die filtrierte Lösung mit Dimethylsulfat, worauf sich beim Schütteln der rötlich gefärbte Methylthioäther ausscheidet. Aus wenig Eisessig kristallisiert er in orangeroten, verfilzten Nädelchen, vom Smp. 187°.

Er ist in Eisessig leicht, ziemlich schwer in Benzol und Alkohol löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine grüne Färbung.

0,1503 g Substanz gaben 0,1264 g $BaSO_4$

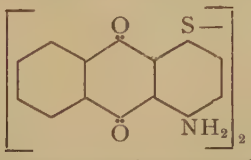
Ber. für $C_{16}H_{12}O_3S$ = 284,15		Gef.
S	11,29	11,55

IV. Abkömmlinge des 4-Amido-1-anthrachinonyl-merkaptans.

Das als Ausgangsmaterial dienende, im folgenden beschriebene 4,4'-Diamido-1-anthrachinonyl-disulfid hat Gattermann[1]) bereits dargestellt aus 1,4-Diamido-anthrachinon durch partielle Diazotierung und nachfolgende Spaltung des aus dem Diazoniumsalz erhaltenen Rhodanids zum Disulfid.

Ich gewann diese Verbindung auf einfacherem Wege aus 4-Amido-1-chlor-anthrachinon durch Behandeln mit Alkalidisulfid.

4-Amido-1-anthrachinon-disulfid.



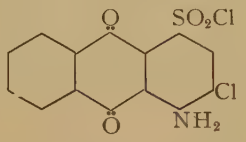
26 g 1,4-Amido-chlor-anthrachinon werden in 400 ccm Alkohol verteilt und zum Sieden erhitzt. Dann versetzt man das Gemisch

1) Gattermann, a. a. O.

mit einer Lösung von Natriumdisulfid, dargestellt aus 24 g Natriumsulfid, 4,5 g gepulvertem Schwefel und 50 ccm Wasser. Eine halbe Stunde wird gekocht, dann läßt man erkalten, saugt das rotviolette Disulfid von der grünen Lösung ab und kocht mit Eisessig aus. Zur Weiterverarbeitung ist es so rein genug. In Nitrobenzol ist es ziemlich leicht löslich und wird daraus in violetten, bronzeglänzenden derben Kristallen erhalten, die bei 300 ° noh nicht geschmolzen sind. Durch Natriumsulfid wird es zum Merkaptan reduziert, das ein in Lösung blau gefärbtes Natriumsalz liefert.

Das Merkaptan selbst läßt sich nicht rein erhalten, es erleidet sofort Oxydation.

4-Amido-3-chlor-1-anthrachinon-sulfochlorid.



0,5 g fein gepulvertes, trockenes Amido-anthrachinondisulfid werden in 20 ccm Chloroform verteilt und ein kräftiger Chlorstrom 50 Sekunden hindurchgeleitet. Unter Erwärmung findet Lösung und Chlorierung statt. Von ungelöstem wird schnell abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats fällt das Chlorid in Nädelchen aus. Aus Chloroform erhält man es in orange-roten Nadeln, aus Benzol in tafeligen, gelbroten Kristallen. Es schmilzt bei raschem Erhitzen bei 230 °, bei 200 ° fängt es an, sich dunkler zu färben. In Benzol und in Chloroform ist es leicht löslich, ebenso in Xylol, doch erleidet es hier durch die hohe Temperatur teilweise Zersetzung.

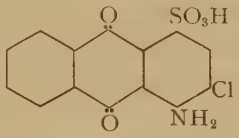
I. 0,1857 g Subst. gaben 6,75 ccm Stickgas bei 19 ° und 750 mm Druck.
II. 0,2239 g Subst. gaben 0,1801 g AgCl, 0,1507 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_7O_4Cl_2SN$ = 356,06		Gef.	
		I.	II.
N	3,95	4,12	—
Cl	19,91	—	19,89
S	9,00	—	9,24

Durch langes Kochen des Sulfochlorids mit wässrigem Alkohol wird es zur Sulfosäure verseift Schneller geht die Verseifung vor sich, wenn man Ammoniak oder Natronlauge zu der alkoholischen

Lösung zusetzt. Schon in der Wärme fällt sofort das betreffende Salz als leuchtend roter, feinnadeliger Niederschlag aus, der sich aus viel Wasser umkristallisieren läßt.

4-Amido-3-chlor-1-anthrachinonsulfosäure.



Zunächst stellt man aus dem Chlorid das Natriumsalz dar, indem man die alkoholische Lösung mit etwas Natronlauge versetzt. Das Natriumsalz wird dann in Wasser gelöst und aus der heißen Lösung mit viel konzentrierter Salzsäure die orange-gelbe, feinnadelige Sulfosäure ausgefällt. Zur Reinigung wird sie nochmals aus wenig Eisessig umkristallisiert. Sie enthält Kristallwasser, resp. Kristalleisessig, den sie auf dem Wasserbade beim Trocknen unter Braunfärbung verliert. Beim Liegen an der Luft nimmt sie wieder Wasser auf.

Sie schmilzt bei 217 ° und ist in Eisessig leicht, in Wasser etwas schwerer löslich.

0,1772 g Substanz gaben 0,0769 g AgCl, 0,1245 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_8O_5SClN$ = 337,61	Gef.
S 9,50	9,65
Cl 10,50	10,73

Ammoniumsalz: Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt darum aus den Lösungen der Sulfosäure auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumsalzen aus. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich; man erhält es daraus in feinen roten Nadeln, die bei 304 ° unscharf schmelzen.

0,1540 g Substanz gaben 0,0610 g AgCl, 0,1050 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_{11}O_5N_2SCl$ = 354,68	Gef.
Cl 10,00	9,79
S 9,04	9,36

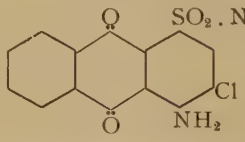
Anilinsalz: Das Anilinsalz ist noch schwerer löslich als das Ammoniumsalz. Zu der alkoholischen Lösung des Chlorids oder der freien Säure fügt man einige Tropfen Anilin. Beim Erkalten kristallisiert das Anilinsalz in leuchtend gelben Nadeln aus. Es lässt

sich aus Alkohol umkristallisieren, in dem es ziemlich leicht löslich ist. Bei 210 ° beginnt es dunkler zu werden und bei 250 ° sich langsam zu zersetzen.

Behandelt man die wässerige heiße Lösung der Sulfosäure mit Brom, so fällt unter Wärmeentwicklung ein dicker, orange-roter, feinnadeliger Niederschlag aus, der sich aus Eisessig umkristallisieren lässt. Die Analyse ergab, daß die Sulfogruppe durch Brom ersetzt war; in dem Reaktionsprodukt liegt also das 4-Amido-3-chlor-1-brom-anthrachinon vor. Es schmilzt bei 217 °.

0,1378 g Substanz gaben 0,1346 g Halogensilber
Ber. für $C_{14}H_7O_2NBrCl$ 0.1356 g Halogensilber

4-Amido-3-chlor-1-anthrachinonsulfoanilid.



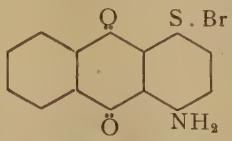
Das Sulfochlorid wird in Benzol verteilt und in der Siedehitze mit überschüssigem Anilin versetzt, wobei es ganz in Lösung geht, und eine halbe Stunde gekocht. Dann wird das unverbrauchte Anilin durch Zusatz von verdünnter Essigsäure gebunden und das Benzol auf dem Wasserbade abgedunstet. Das sich ausscheidende Anilid wird abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Gewöhnlich ist Anilinsalz beigemengt, das man durch mehrmaliges Auskochen mit wenig Alkohol entfernt.

Das Anilid ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Es bildet braunrote, derbe Kristalle, die bei 210 ° schmelzen.

0,0679 g Substanz gaben 0,0236 g AgCl

Ber. für $C_{20}H_{13}N_2SCl$ = 412,70		Gef.
Cl	8,59	8,60

4-Amido-1-anthrachinonyl-schwefelbromid.



Zu einem siedenden Gemisch von 5 g Amido-anthrachinondisulfid in 50 ccm Chloroform gibt man 5 g Brom und kocht eine

halbe Stunde. Das anfangs violettrote Produkt färbt sich orangegelb. Nach dem Erkalten wird es abgesaugt und gut mit Chloroform oder Benzin nachgewaschen.

Es besteht aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Amidoschwefelbromids, dem aber noch andere Reaktionsprodukte beigemengt sind. Zur Weiterverarbeitung auf die Amido-anthrachinonsulfensäure ist es rein genug. Wegen seiner großen Zersetzlichkeit gelingt es nicht, das Schwefelbromid aus dem Gemisch herauszureinigen.

Reines Amido-anthrachinonyl-schwefelbromid lässt sich erhalten, wenn man die später zu beschreibende Amido-anthrachinon-sulfinsäure in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt. Hierbei wird die Sulfinsäure zum Schwefelbromid reduziert.

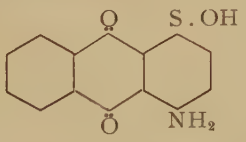
Mit Alkohol färbt sich das orangegelbe bromwasserstoffsaure Salz des Schwefelbromids violett, ebenso mit Eisessig und Wasser. Aus dem bromwasserstoffsauren Salz entsteht hierbei die freie Amidoverbindung, die sich aber so leicht zersetzt, daß sie sich nicht rein erhalten ließ.

0,1438 g Substanz gaben 0,0819 $BaSO_4$, 0,1237 g AgBr

Ber. für $C_{14}H_9O_2NSBr_2$ = 415,09	Gef.
S 7,72	7,82
Br 38,53	36,61 [1])

Das Amido-anthrachinon-schwefelbromid wird von wässerigen Alkalien und auch von Ammoniak mit tiefgrüner Farbe gelöst; dabei bilden sich Salze der 1-Amido-4-anthrachinon-sulfensäure.

4-Amido-1-anthrachinon-sulfensäure.



5 g 4-Amido-1-anthrachinonyl-schwefelbromid trägt man langsam in ein Gemisch von 20 ccm 2/1 normale Kalilauge und 200 ccm

1) Beim Trocknen des bromwasserstoffsauren Salzes hatte sich etwas Bromwasserstoff abgespalten.

Wasser, und schüttelt das Ganze längere Zeit kräftig durch. Das Bromid löst sich zum größten Teil mit tiefgrüner Farbe auf. Von ungelöstem wird abfiltriert und das Filtrat mit 50 ccm 30prozentiger Kalilauge versetzt und einen Tag im geschlossenen Gefäß stehen gelassen. Es scheidet sich das Kaliumsalz der Sulfensäure in grünen, metallisch glänzenden Nadeln ab, die man abfiltriert. Das Natronsalz zeigt dieselbe Farbe, ist aber feinkristalliner. In etwas Alkali haltigem Wasser lösen sich die Salze mit tiefgrüner Farbe, durch reines Wasser werden sie schnell unter Rotfärbung hydrolisiert.

Es gelingt aber nicht, die freie Säure darzustellen. Bei der Hydrolyse oder beim Ansäuern der Salzlösung erhält man ein rotes Produkt, das zum Teil aus Sulfinsäure, zum Teil aus Disulfid besteht, und wahrscheinlich noch Disulfoxyd enthält.

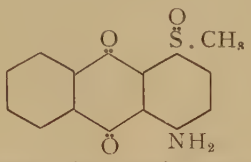
Da die sulfensauren Salze sich mit Wasser nicht auswaschen lassen ohne daß sie Zersetzung erleiden, so ist es unmöglich sie frei von anhaftendem Alkali zu erhalten und die Analysenwerte lassen darum zu wünschen übrig. Die Überführung der Salze in die entsprechende Sulfinsäure durch Oxydation, die Rückverwandlung in das Schwefelbromid mittels Bromwasserstoff, und endlich die Umwandlung mit Dimethylsulfat in das Amido-anthrachinonylmethyl-sulfoxyd lassen aber keine Zweifel an ihrer Konstitution aufkommen.

I. 0,1662 g Substanz gaben 0,1129 g $BaSO_4$
II. 0,1530 g Substanz gaben 0,0451 g K_2SO_4

Ber. für $C_{14}H_8O_3NSK$ = 309,31		Gef.	
		I.	II.
S	10,36	9,32	—
K	12,66	—	13,24

Schüttelt man die alkalische Lösung der Amido-anthrachinonsulfensäure mit Dimethylsulfat, dann erhält man das Amido-anthrachinon-methyl-sulfoxyd. Die Reaktion verläuft also gerade so wie bei der einfachen Sulfensäure. Mit Bromwasserstoff-Eisessig wird aus den Alkalisalzen der Sulfensäure das oben beschriebene Amido-anthrachinon-schwefelbromid zurückgebildet.

4-Amido-1-anthrachinonyl-methyl-sulfoxyd.



Die alkalische Lösung des amido-anthrachinon-sulfensauren Salzes wird mit Dimethylsulfat versetzt und längere Zeit geschüttelt. Dabei wird die anfangs grüne Farbe der Lösung allmählich schön rot und die feinen roten Nadeln des Methyl-sulfoxyds scheiden sich aus. Man läßt einige Zeit stehen saugt dann ab und kristallisiert die Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Sie scheidet sich daraus in roten Nädelchen ab, die bei 234 ° schmelzen. In verdünntem Alkohol und in Eisessig ist das Sulfoxyd ziemlich leicht löslich, schwerer in reinem Alkohol.

0,1412 g Substanz gaben 0,1166 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{15}H_{11}O_3NS$ = 285,19	Gef.
S 11,24	11,34

Wird das Methylsulfoxyd mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, so wird es zum 4-Amido-1-anthrachinonyl-methyl-sulfid reduziert.

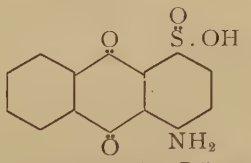
0,1486 g Substanz gaben 0,1239 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{15}H_{11}O_2SN$ = 285,19	Gef.
S 11,24	11,45

Dieses Sulfid hat auch Gattermann schon beschrieben, der es auf andere Weise erhält und den Smp. bei 200 ° angibt. Ich fand den Schmelzpunkt bei 210 °, also 10 ° höher als Gattermann.

Das wässrige, alkalische Filtrat, das man beim Absaugen des Methylsulfoxyds erhält, wird angesäuert; es fällt ein rotes Produkt aus, das in verdünnter Soda löslich ist und sich als Sulfinsäure erweist, die nebenher durch Oxydation entstanden ist.

4-Amido-1-anthrachinon-sulfinsäure.



Leitet man durch die alkalische Lösung der Amido-anthrachinonsulfensäure einige Stunden Luft hindurch, so färbt sie sich

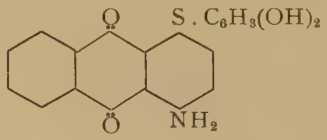
allmählich rot und beim Ansäuern dieser rotgewordenen Lösung erhält man die Sulfinsäure als hellroten Niederschlag. Sie ist in verdünnter Soda löslich und wird so gereinigt, daß man sie in wenig Soda löst, mit Wasser verdünnt, abfiltriert und dann mit Säure wieder ausfällt. Man erhält sie in roten Nadeln, die unter Zersetzung bei 191 ° schmelzen. Sie bildet ein rotes Alkalisalz, das ziemlich schwer in Wasser löslich ist, und in bronzeglänzenden Nadeln kristallisiert.

0,1180 g Substanz gaben 0,0934 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{14}H_9O_4NS$ = 287,17	Gef.
S 11,16	11,23

In Eisessigsösung läßt sie sich mit Bromwasserstoff zum Schwefelbromid reduzieren, das auf diese Art rein erhalten werden kann.

[4-Amido-1-anthrachinon]-resorcin-sulfid.



In eine siedende Lösung von 5 g Resorcin in 50 ccm Eisessig trägt man 5 g bromwasserstoffsaures Amido-anthrachinon-schwefelbromid ein. Es findet sofort Umsetzung unter Bromwasserstoffentwicklung und Lösung statt. Man kocht eine Minute und gießt dann die rotbraune Eisessiglösung in Wasser, wobei Hydrolyse des bromwasserstoffsauren Salzes eintritt und ein blauer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und zur Reinigung in Natronlauge gelöst; dann wird von ungelöstem abfiltriert, und das Filtrat angesäuert, wobei das blaue Reaktionsprodukt wieder ausfällt. Es wird aus Eisessig umkristallisiert und man erhält es daraus in braun-violetten Blättchen die bei 247 ° schmelzen.

In Eisessig ist die Verbindung ziemlich leicht löslich, leichter in Alkohol, schwer in Benzol; in allen drei Lösungsmitteln löst sich sich mit roter Farbe. Natronlauge löst es mit blau-violetter Farbe, konzentrierte Schwefelsäure mit roter Farbe.

Die Analyse ergab, daß das aus Eisessig erhaltene Produkt mit einem Molekül Eisessig kristallisiert, das es sehr fest hält und erst beim Erhitzen auf 140° abgibt.

0,1522 g Substanz gaben 0,0844 g $BaSO_4$

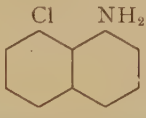
Ber. für $C_{20}H_{13}O_4SN$, CH_3COOH = 427,23		Gef.
	S 7,51	7,61

V. Darstellung des 8-Chlor-1,4-naphtochinons.

Dieses bisher noch nicht bekannte Chlornaphtochinon wurde, ausgehend von dem 8-Chlor-1,4-diamido-naphtalin, dargestellt.

Das ebenfalls noch nicht beschriebene Diamin erhielt ich durch Nitrierung des 8-Chlor-1-acetamino-naphtalins, das bereits von Ullmann [1]) hergestellt war. Zur Gewinnung des 8-Chlor-1-aminonaphtalins diente das 8-Chlor-1-nitronaphtalin. Die Reduktion dieser Nitroverbindung hat Ullmann mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Ich fand, daß die Reduktion so aber nicht glatt verläuft; es entstehen chlorartige Produkte. Dagegen gelingt die Reduktion leicht mit Eisen und Essigsäure.

1-Amido-8-chlornaphtalin.



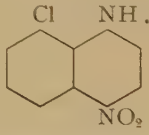
31 g 1-Nitro-8-chlornaphtalin werden in 210 ccm Eisessig gelöst und 10 ccm Wasser hinzugefügt. In die heiße Lösung werden unter fortwährendem Schütteln 30 g Eisenpulver eingetragen. Unter stürmischer Reaktion wird die Nitroverbindung zum Amin reduziert. Zum Schluß erhitzt man noch 15 Minuten zum Sieden. Dann gibt man 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und läßt nochmals 15 Minuten kochen. Nach dem Abkühlen saugt man von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd ab, gießt das Filtrat in Wasser und fällt das Amin durch Zusatz von viel kristallisiertem Natriumacetat vollständig aus. Nach dem Absaugen wird aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert.

1) Ullmann, Ber. 35, 2809 (1902).

Das Amin, das in farblosen Blättchen kristallisiert, schmilzt bei 93 °, im Gegensatz zu den Angaben von Ullmann, nach denen es bei 89 ° schmelzen soll.

Die Acetylverbindung wird durch kurzes Kochen der Eisessiglösung des Amins mit berechneter Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie bildet nach dem Umkristallisieren aus wenig Benzol fast farblose Nadeln, die bei 137 ° schmelzen.

8-Chlor-1-acetamino-4-nitronaphtalin.



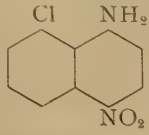
7 g 1,8-Acetamino-chlornaphtalin werden in kleinen Portionen in ein Gemisch von 21 ccm Salpetersäure (1,52) und 10,5 ccm Eisessig eingetragen. Die Temperatur darf nicht über — 2 ° steigen. Nach dem Eintragen läßt man noch eine halbe Stunde in dem Kältegemisch stehen und gießt dann in Eiswasser. Es scheiden sich gelbe, zuweilen ölige Klumpen ab, die bald fest werden. Man saugt sie ab, und befreit sie möglichst von der anhaftenden Salpetersäure durch gründliches Auswaschen mit Wasser. Dann läßt man das Nitrierungsprodukt auf Ton an der Luft trocknen und darauf längere Zeit, etwa einen Tag, mit wenig Alkohol stehen, wobei es kristallin wird.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist es meist zur Weiterverarbeitung rein genug. Das reine Produkt bildet hellgrüne Nadeln, die bei 169 ° schmelzen und in Eisessig und Alkohol ziemlich löslich sind.

0,1746 g Substanz gaben 0,0927 g AgCl

Ber. für $C_{12}N_2ClO_2$ = 264,53	Gef.
Cl 13,34	13,14

1-Amido-4-nitro-8-chlornaphtalin.



Man verteilt 10 g Nitrochloracetaminonaphtalin in 30 ccm Alkohol und gibt zu dem siedenden Gemisch eine Lösung von 2 g

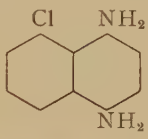
Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser, wobei alles in Lösung geht. Dann läßt man 10 Minuten kochen. Schon während des Siedens scheidet sich das Verseifungsprodukt in ziegelroten, metallisch glänzenden Blättchen aus, die nahezu rein sind.

Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmilzt bei 203°. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich und kristallisiert daraus in rotbraunen Blättchen. Leichter löst es sich in Benzol, aus dem es sich jedoch in gelben, voluminösen Kristallen ausscheidet, die beim Kochen mit Alkohol wieder rote Blättchen werden.

I. 0,1493 g Substanz gaben 0,0948 g AgCl
II. 0,1787 g Substanz gaben 20,1 ccm Stickgas bei 23° u. 749 mm Druck

Ber. für $C_{10}H_7O_2N_2Cl$ = 222,53		Gef.	
		I.	II.
Cl	15,93	15,71	—
N	12,61	—	12,80

8-Chlor-1,4-diamidonaphtalin.



5 g 1,4-Nitro-amido-8-chlornaphtalin werden in 20 ccm Eisessig verteilt und zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man innerhalb einer Minute genügend wässrige Zinnchlorürlösung. Aus der klar gewordenen Lösung kristallisieren die schwach gelb gefärbten Nadeln des Zinndoppelsalzes des Diamins.

Das freie Amin läßt sich gewinnen, wenn man die ziemlich verdünnte wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entzinnt, vom Schwefelzinn abfiltriert und aus der Lösung das Diamin mit Ammoniak ausfällt. Es bildet gelbe Nädelchen, die sich an der Luft rasch durch Oxydation dunkel färben.

Das Diamin ist schwierig zu trocknen, einen scharfen Schmelzpunkt hat es nicht. Bei schnellem Erhitzen schmilzt es ungefähr bei 116°. Umkristallisieren läßt es sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nur sehr schwer, man reinigt es am besten durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak.

Seiner Unbeständigkeit wegen ergaben auch die Analysenwerte keine besonders guten Zahlen.

I. 0,1106 g Substanz gaben 0,0868 g AgCl
II. 0,1058 g Substanz gaben 12,8 ccm Stickgas bei 22° u. 748 mm Druck

Berechnet für $C_{10}H_9ClN_2$ = 192,55		Gef.	
		I.	II.
Cl	18,41	19,41	—
N	14,58	—	13,48

Das salzsaure Salz, das aus wässriger Lösung mit konzentrierter Salzsäure ausgeschieden wird, kristallisiert in derben Nädelchen.

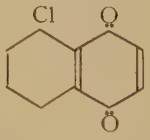
Zur Charakterisierung wurde die Diacetylverbindung dargestellt.

Diacetylverbindung: Das Diamin wird kalt mit Essigsäureanhydrid verrieben, womit es unter Erwärmen reagiert. Durch Zusatz vom Wasser zerstört man das überschüssige Anhydrid. Die Diacetylverbindung kristallisiert aus Eisessig in farblosen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Smp. 269°.

0,0585 g Substanz gaben 0,0229 g AgCl

Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_2Cl$ = 276,65	Gef.
Cl 12,81	12,64

8-Chlor-1,4-naphtochinon.



Das Diamin oder sein Zinndoppelsalz werden in ziemlich viel Wasser gelöst und zu der kalten Lösung auf einmal konzentrierte Eisenchloridlösung im Überschuß zugegeben. Zuerst färbt sich die Lösung dunkel, und dann fällt im nächsten Moment das Chinon als gelblich grüner, fein nadeliger Niederschlag aus, der typisch nach Chinon riecht.

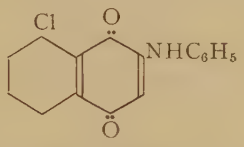
Zunächst aus Alkohol, dann aus Benzin umkristallisiert, erhält man es in gelben, glänzenden Nadeln vom Smp. 163°. Aus Wasser läßt es sich in fast farblosen, feinen Nadeln gewinnen. In Wasser

ist es schwer löslich, ziemlich leicht in Benzin und in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol. Es sublimiert unzersetzt.

I. 0,1443 g Substanz gaben 0,1069 g AgCl
II. 0,1867 g Substanz gaben 0,4260 g CO_2, 0,0422 g H_2O

Ber. für $C_{10}H_5O_2Cl$ = 192,48		Gef.	
		I.	II.
Cl	18,42	18,32	—
C	62,34	—	62,23
H	2,62	—	2,34

8-Chlor-2-anilido-1,4-naphtochinon.



Zu einer Lösung von 0,5 g Chlornaphtochinon in 5 ccm Eisessig gibt man in der Siedehitze 1 g reines Anilin und kocht einmal auf. Beim Erkalten scheiden sich rote, bronzeglänzende Nädelchen ab, die aus Eisessig umkristallisiert, bei 219 ° schmelzen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine violettrote Färbung. In Benzol, Eisessig und in Xylol sind sie ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

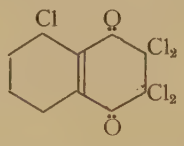
0,0956 g Substanz gaben 0,0472 g AgCl

Ber. für $C_{16}H_{10}O_2NCl$ = 284,59		Gef.
Cl	12,46	12,22

Wird das obige Anilid weiter mit Anilin behandelt, indem man ein halbes Gramm 6 Stunden mit 3 ccm Anilin kocht, so wird das Chloratom substituiert. Man erhält nach dem Weglösen des Anilins mit verdünntem Eisessig eine dunkelviolette, glanzlose Verbindung, die sich aus Alkohol umkristallisieren läßt und halogenfrei ist.

Sie besitzt basischen Charakter, da sie sich sehr leicht in Eisessig und verdünnten Säuren löst. In Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, leichter in Benzol. Ihr Smp. liegt bei 140 °. Sie wurde nicht weiter untersucht. Eine Stickstoffbestimmung läßt jedoch annehmen, daß mehrere Anilinreste eingetreten sind, wahrscheinlich unter Anilbildung.

8, 2, 2, 3, 3 - Pentachlor - 1,4 - diketo - 1, 2, 3, 4 - tetrahydronaphtalin.

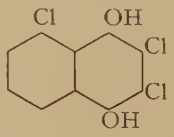


8 g des vorher beschriebenen Zinndoppelsalzes von Chlornaphtylendiamin werden in 40 ccm Eisessig verteilt, 5 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt und Chlor eingeleitet bis zur vollkommenen Sättigung. Zunächst färbt sich das Gemisch orangerot, wahrscheinlich durch intermediäre Chinonbildung, dann wird es gelb unter Bildung eines Ketochlorids, das sich als Kristallbrei abscheidet. Nach der Chlorierung läßt man das Lösungsmittel fast ganz abdunsten. Der so erhaltene Körper ist ein Gemisch von Chinon und Ketochlorid, die man durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig oder Benzin trennen kann, da das Ketochlorid leichter darin löslich ist. Es kristallisiert in farblosen Blättchen und schmilzt unscharf bei 82 °. Zur Weiterverarbeitung ist das beim Abdunsten gewonnene Chlorierungsprodukt ausreichend rein.

0,1452 g Substanz gaben 0,3139 g AgCl

Ber. für $C_{10}H_3O_2Cl_5 = 332{,}29$	Gef.
Cl 53,45	53,35

1,4 - Dioxy - 2, 3, 8 - trichlornaphtalin.



Zu einer gekühlten Lösung von 8 g des vorher beschriebenen Ketochlorids in 40 ccm Eisessig gibt man genügend Zinnchlorürlösung. Es fällt ein bläulich gefärbter, fein nadeliger Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Eisessig und darauf mit Wasser gewaschne wird. Zur Weiterverarbeitung ist er rein genug.

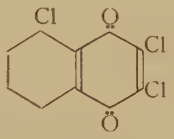
Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man die Verbindung in farblosen Nädelchen, die sich durch Oxydation bald wieder bläulich färben und die bei 204 ° schmelzen.

0,1503 g Substanz gaben 0,2438 g AgCl

Ber. für $C_{10}H_5O_2Cl_3$ = 263,39		Gef.
Cl	40,38	40,12

Die Acetylverbindung, dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, kristallisiert in weißen, derben Nadeln vom Smp. 162 °.

2, 3, 8 - Trichlor - 1,4 - naphtochinon.



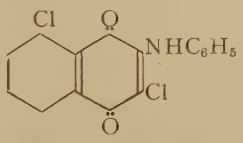
Zu einer siedend heißen Lösung von 2, 3, 8-Trichlor-1,4-dioxynaphtalin in 8 Teilen Eisessig gibt man langsam ½ Volumteil Salpetersäure (1,4). Unter stürmischer Reaktion wird zum Chinon oxydiert, das beim Erkalten in derben gelben Nadeln herauskommt, die fast rein sind. Es schmilzt bei 156 °, ist in Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und in Benzol schwerer löslich, noch schwerer in Benzin. Es sublimiert unzersetzt.

Anstelle von Salpetersäure lässt sich auch starke Eisenchloridlösung als Oxydationsmittel verwenden.

I. 0,1635 g Substanz gaben 0,2738 g CO_2, 0,0190 H_2O
II. 0,1123 g Substanz gaben 0,1840 g AgCl

Ber. für $C_{10}H_3Cl_3O_2$ = 261,38		Gef.	
		I.	II.
C	45,91	45,67	—
H	1,16	1,30	—
Cl	40,69	—	40,52

3, 8 - Chlor - 2 - anilido - 1,4 - naphtochinon.



Bei der Behandlung des Chinons mit Anilin tritt zuerst, wie schon vorher erwähnt, ein Anilinrest in den Chinonkern.

½ g Chinon wird in 5 ccm Eisessig gelöst. In der Wärme fügt man ½ g Anilin zu und kocht einmal auf. Beim Erkalten kristallisieren glänzende dunkelrote Nadeln aus, die, nochmals aus Eisessig umkristallisiert, bei 225 ° schmelzen. In Eisessig, Benzol, Xylol sind sie ziemlich leicht, in Alkohol und in Benzin schwerer löslich.

Mit Alkohol angerieben, geht das Anilid auf Zusatz von verdünnter Natronlauge mit blau-violetter Farbe in Lösung, durch viel Wasser wird es aber wieder ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tiefroter Farbe.

Die Chlorbestimmung ergab merkwürdiger Weise stets zu wenig Chlor. Es hatte das Anilin vielleicht auch schon auf ein zweites Chloratom eingewirkt.

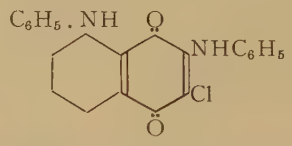
I. { 0,1154 g Substanz gaben 4,6 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm
  { 0,2580 g Substanz gaben 10,50 ccm Stickgas bei 16° und 749 mm

II. { 0,0977 g Substanz gaben 0,0835 g AgCl
   { 0,1523 g Substanz gaben 0,1306 g AgCl

Ber. für $C_{16}H_9O_2Cl_2N$ = 318.03

		Gef.			
		I.		II.	
N	4,42	4,55	4,67	—	—
Cl	22,30	—	—	21,16	21,20

2, 8 - Dianilido - 3 - chlor - 1,4 - naphtochinon.



Wird das vorher beschriebene Monoanilid nochmals mit Anilin behandelt, so wird das α-ständige Chloratom auch noch ausgetauscht.

0,5 g Anilid werden in einem Gemisch aus 2 ccm Xylol und 2 ccm Anilin gelöst und 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des Dianilids aus. Aus der Lösung läßt es sich gewinnen, indem man sie mit Eisessig und mit Waser versetzt, das Xylol auf dem Waserbade abdunstet und den sich ausscheidenden Körper aus Eisessig umkristallisiert. Er bildet bronzefarbige Nädelchen, und schmilzt bei 221 °. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich violett-blau, in Alkohol und Natronlauge löst er sich

kaum. In Eisessig, Xylol, Benzol ist er ziemlich löslich, schwerer in Alkohol.

I. 0,1393 g Substanz gaben 9,2 ccm Stickgas bei 13° u. 749 mm Druck
II. 0,1212 g Substanz gaben 0,0447 g AgCl

Ber. für $C_{22}H_{15}O_2ClN_2 = 374{,}64$		Gef.	
		I.	II.
N	7,50	7,66	—
Cl	9,46	—	9,12

Die Bildung des Dianilids erfolgt nicht immer glatt, oft muß man viel längere Zeit kochen. Die Bedingungen, unter denen es am leichtesten entsteht, ließen sich nicht ermitteln.

Man kann das Dianilid auch darstellen, indem man das Monoanilid mit Anilin allein kocht, und nachher mit Eisessig und Wasser ausfällt. Diese Methode ist jedoch deswegen nicht sicher, weil zuweilen aus unbekannten Gründen anstatt des Dianilids ein tiefblauer, anscheinend amorpher Körper entsteht, der beim Stehen mit Alkohol kristallin wird und aus wenig Alkohol auch umkristallisiert werden konnte.

Eine Chlorbestimmung ergab nur noch 1,4 Prozent Chlor, so daß man annehmen kann, daß das ganze Chlor durch den Anilinrest ersetzt ist. Wahrscheinlich ist auch Anilbildung eingetreten.

Erhitzt man das 2-Anilido-3-chlor-1,4-naphtochinon mit Anilin in der gleichen Weise, so tritt keine Umsetzung ein, auch wenn man das Erhitzten doppelt so lange fortsetzt. Aus diesem Versuch geht hervor, daß es nur das in 8-Stellung befindliche Halogenatom sein kann, das bei dem Trichlor-naphtochinon zum Austausch gelangt.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. K. Fries,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine jederzeit bereite Unterstützung, sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

und

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Margarete Schürmann, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren den 17. Juni 1891 zu Weidenhausen, Kreis Wittgenstein, als Tochter des Mittelschullehrers Wilhelm Schürmann. Von meinem 6. bis 10. Lebensjahre besuchte ich die Volkschule zu Silchede, Kreis Hagen, und darauf 6 Jahre lang die höhere Mädchenschule zu Mettmann.

Von Ostern 1907 ab nahm ich an den in Elberfeld eingerichteten, privaten Realgymnasialkursen teil und bestand Ostern 1910 das Examen der Reife am Realgymnasium in Remscheid.

Seit dem Sommersemester 1910 bin ich in Marburg immatrikuliert Ostern 1912 bestand ich hier das chemische Verbandsexamen und beschäftigte mich in den letzten Semestern mit der vorliegenden Arbeit. Am 25. Februar 1914 bestand ich das Examen rigorosum. Ich beabsichtige die Oberlehrerprüfung abzulegen.